



Monographien

**Neue
Energieträger
für den Verkehr**

B. Höhle

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieverfahrenstechnik

Neue Energieträger für den Verkehr Methanol und Alkoholgemische

Bernd Höhle

Herausgeber Forschungszentrum Jülich GmbH
und Vertrieb: ZENTRALBIBLIOTHEK
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich
 Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103

Druck: Graphische Kunstanstalt Dieter Gehler, Düren-Birkesdorf

Copyright: Forschungszentrum Jülich 1991

Monographien des Forschungszentrums Jülich, Band 5

ISSN 0938-6505

ISBN 3-89336-068-9

I N H A L T

Abstract	1
Kurzfassung	1
Vorwort	2
1 Einleitung	3
2 Verbesserungspotentiale im Verkehr von morgen	8
2.1 Kraftstoffkonzepte	8
2.2 Antriebskonzepte	9
3 Gesetzliche Maßnahmen und Vorschläge	10
3.1 Abgaskatalysatoren	10
3.2 Emissionsgrenzwerte	11
3.3 Verbesserungskonzepte	11
3.4 CAFE (Corporated Average Fuel Economy) - Gesetz	13
3.5 Gesetzliche Maßnahmen	13
4 Alkohole als Energieträger: Herstellung und Nutzung von Methanol und Alkoholgemischen	15
4.1 Konventionelle Methanolerzeugungsverfahren	17
4.1.1 Verfahren zur Erzeugung von Synthesegasen	18
4.1.2 Thermodynamik der Alkoholsynthese	20
4.1.3 Kinetik der Alkoholsynthese	21
4.1.4 Synthesegaszusammensetzung	23
4.1.5 Methanolsynthese-Reaktoren	23
4.2 Neuartige Methanolerzeugungsverfahren	25
4.2.1 Flüssigphasensynthese	25
4.2.2 Synthese mit in-situ-Produktabtrennung	26
4.3 Methanol-Erzeugung auf der Basis von CO ₂ und H ₂	26
4.4 Alkoholgemisch-Erzeugungsverfahren	27
4.5 Arbeiten in Jülich zur Alkoholherstellung	28
4.5.1 Laborarbeiten zur Alkoholgemischsynthese (Cu/Co-Katalysatoren, EG-Projekte)	29
4.5.2 Labor- und Pilotversuche zur Alkoholgemischsynthese (Cu/Zn-Katalysatoren, Zusammenarbeit mit LURGI)	30
4.5.3 Laborarbeiten zur Synthese von Methanol aus CO ₂ + H ₂	35
4.5.4 Laborarbeiten zur partiellen Oxidation von Methan zu Methanol	36
4.5.5 Pilotanlagentests und Modellrechnungen zur Methanolsynthese mit CO ₂ -reichen Synthesegasen	37
4.5.6 Verfahrensanalyse: Methanol-Flüssigphasensynthese	42
4.6 Arbeiten in Jülich zur Alkoholnutzung	42
4.6.1 Energiealkoholnutzung in Dieselmotoren	43
4.6.2 Methanolreformierung zur Brenngaserzeugung	44
4.7 Umweltpolitische Instrumente zur Markteinführung	47

5	Zusammenfassung und Ausblick	49
6	Anhang A: Photochemische Oxidantien in der Troposphäre	56
6.1	Einleitung	56
6.2	Reaktionsmechanismen	58
6.3	Oxidantien in der BRD	59
6.4	Ozon-Konzentrationen in der BRD	62
6.5	Ozonbildung durch Emissionen im Verkehr	62
7	Anhang B: Verbesserung konventioneller Otto-Kraftstoffe	65
7.1	Einleitung	65
7.2	Bleifreier Kraftstoff	65
7.2.1	"Reformulated" Kraftstoff	66
7.2.2	Methanol/Benzin-Blend	66
7.2.3	MTBE/Benzin-Blend und OCTAMIX/Benzin-Blend	67
7.2.4	Ethanol/Benzin-Blend	68
7.3	Herstellung von MTBE und höheren Ethern	68
7.4	Heutige Marktsituation (1988) für Blendkomponenten ...	68
7.5	Umweltvorteile für Blends	68
7.6	Zusammenfassung	69
8	Anhang C: Alkoholkraftstoff-Konzepte für Dieselmotoren	73
8.1	Einleitung	73
8.2	Umwelt	74
8.3	Heizwert	74
8.4	Selbstzündung	75
8.5	Glühzündung	75
8.6	Alkoholgemisch-Konzepte	75
8.7	Zusammenfassung	75
	Literaturhinweise	79
	Sachregister	85
	Danksagung	89

Kurzfassung

In der Bundesrepublik Deutschland trägt der Verkehr wesentlich zur Umweltbelastung bei, weil heutige Kraftstoffe aus dem fossilen Primärenergieträger Erdöl hergestellt und bei geringem Wirkungsgrad unter Freisetzung besonders umweltunverträglicher Emissionen verbrannt werden. Es gibt eine Reihe von Überlegungen, die Situation in Zukunft dadurch zu verbessern, daß Emissionen schon am Ort der Entstehung minimiert werden.

Der vorliegende Bericht konzentriert sich auf Verbesserungspotentiale im Verkehr mit Bezug auf die flüssigen Energieträger im Straßenverkehr. Zur Verbesserung der heutigen Situation im Straßenverkehr, mit Benzin und Diesel als Energieträgern, werden Methanol und Alkoholgemische als flüssige synthetische Energieträger vorgeschlagen. Methanol und Alkoholgemische zeichnen sich gegenüber anderen Lösungsvorschlägen dadurch aus, daß sich beim Einsatz dieser Energiealkohole wenig Änderungen insgesamt (Transport, Speicherung, Tankstellen, Fahrzeuge), jedoch eine Reihe von Umweltvorteilen ergeben.

Die hier vorgestellten F&E-Arbeiten des Forschungszentrums Jülich GmbH lassen sich unterteilen in Laborarbeiten zur Alkoholgemischsynthese und zu neuartigen Methanolsynthesen, Arbeiten mit den Pilotanlagen zur Alkoholsynthese, Verfahrensentwicklungen, Umweltaspekte und umweltpolitische Instrumente zur Markteinführung.

Abstract

Traffic contributes considerably to environmental pollution in the Federal Republic of Germany: today's fuels are produced on the basis of oil as a fossil primary energy carrier, and these fuels are burnt at low efficiency, releasing particularly noxious emissions. Thus, there is good reason to suppose that the situation should be improved by reducing these ecologically harmful emissions to a minimum.

This report concentrates on the improvement potential of the traffic system with regard to liquid energy carriers used in road traffic. As compared to the present situation with gasoline and diesel used as energy carriers, it is suggested to introduce methanol and alcohol mixtures as liquid synthetic energy carriers. Methanol and alcohol mixtures are preferable to other possible solutions in that on the one hand, their usage in the road traffic implies only minor overall changes as to transport and storage conditions, service stations, and vehicle technology; on the other hand, they provide major environmental advantages.

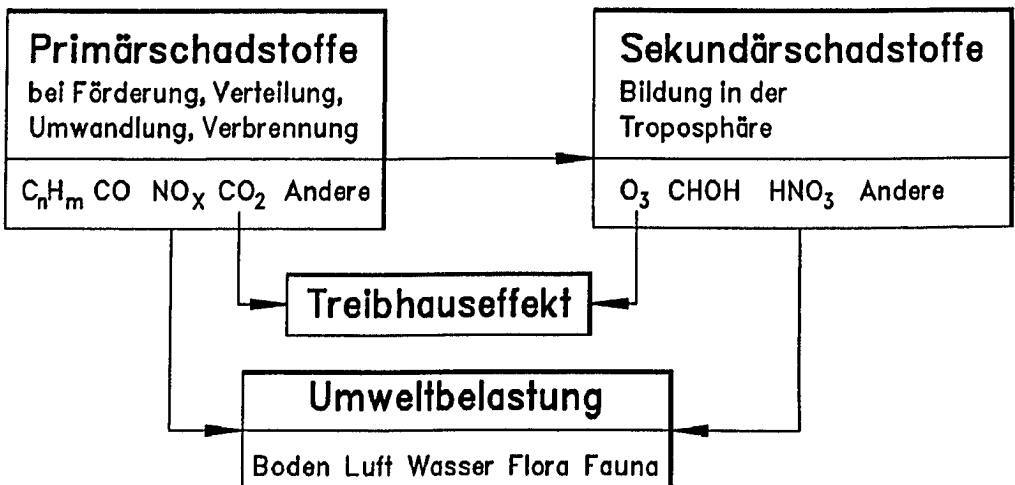
The R&D work of the Research Center Jülich (KFA) described in this report includes laboratory tests (synthesis of alcohol mixtures and novel methanol syntheses), pilot plant tests (synthesis of alcohols), technological process developments, and the study of both environmental aspects and the political instruments required for introducing methanol and alcohol mixtures in the market.

Vorwort

Die heute sichtbaren Schwierigkeiten im Verkehr durch die zunehmende Verkehrsdichte und die zunehmenden durch den Verkehr verursachten Primärschadstoffe und Sekundärschadstoffe beziehungsweise die daraus resultierenden Emissions- und Immissionsbelastungen der Umwelt machen deutlich, was auf einer Veranstaltung zum Thema "Zukunft des Autos in einem umweltgerechten Verkehrssystem" im Herbst 1990 u.a. zum Ausdruck gebracht wurde: "Wir sind in Gefahr, die Autoakzeptanz zu verlieren" (JÜRGENSEN, FAZ, 14.11.1990).

Der Verkehr verursacht 17% der gesamten CO₂-Emissionen und mehr als 50% der gesamten Emissionen an Stickoxid (NO_x), Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoff (KWSt oder C_nH_m, ohne Methan) in der BRD (1987), obwohl Benzin und Diesel nur etwa 24% der Endenergie in der BRD ausmachen. Der Straßenverkehr trägt zu den Verkehrsemissionen mit mehr als 85% bei, wobei die PKWs den überwiegenden Teil der Emissionen verursachen und im Fall der CO-Emissionen sogar etwa 90% der CO-Emissionen im Straßenverkehr verursachen. Diese Primärschadstoffe sind direkt und indirekt, durch die Bildung von Sekundärschadstoffen in der bodennahen Troposphäre, am Treibhauseffekt und an der Umweltbelastung von Boden, Luft, Wasser, Flora und Fauna beteiligt.

Benzin und Diesel werden aus Erdöl hergestellt, das größtenteils importiert wird und zu über 50% der Kraftstoffversorgung in der BRD dient. So besteht ein Handlungsbedarf, der in diesem Bericht mit Bezug auf den Lösungsvorschlag "Energiealkohole als Energieträger für Motoren im Straßenverkehr" dargestellt werden soll, soweit sich das Forschungszentrum Jülich GmbH in den vergangenen Jahren in seinen eigenen Labors und Pilotanlagen und in Zusammenarbeit mit der Industrie sowie mit Hochschulen und anderen Institutionen in Europa mit dieser Aufgabenstellung auseinandergesetzt hat.



1. Einleitung

Der Verkehr trägt wesentlich zur Umweltbelastung bei, weil heutige Kraftstoffe aus dem fossilen Primärenergieträger Erdöl hergestellt und bei geringem Wirkungsgrad unter Freisetzung besonders umweltunverträglicher Emissionen verbrannt werden (Abb. 1).

Ohne hier das Problem der Ölimportabhängigkeit verschiedener Länder zu diskutieren, sei insbesondere darauf hingewiesen, daß Benzin und Diesel als Kraftstoffe in der Bundesrepublik Deutschland mit mehr als 50% zu den C_nH_m -(KWSt-), NO_x - und CO-Emissionen beitragen (Abb. 1) und, insbesondere wegen der Photoreaktivität der Kohlenwasserstoffemissionen in Verbindung mit NO -Emissionen, wesentlich mitverantwortlich für die zunehmende Belastung der bodennahen Troposphäre durch Sekundärschadstoffe (Ozon und andere) sind (siehe Anhang A).

Insgesamt läßt sich die Diskussion über Verkehr und Umwelt von morgen jedoch nicht ohne den Vergleich von Straßen-, Schienen- und Luftverkehr führen, wobei z.B. mit Bezug auf den Energieverbrauch pro beförderte Person heute das Verhältnis 10:4:20 für Straße:Schiene:Luft (VON KOERBER 1990) gilt und der Straßenverkehr mit 88% am Energieverbrauch im Verkehr den größten Anteil ausmacht. Somit gilt, daß nicht nur der Straßenverkehr qualitativ verbessert, sondern auch quantitativ zugunsten des Schienenverkehrs eingeschränkt werden muß.

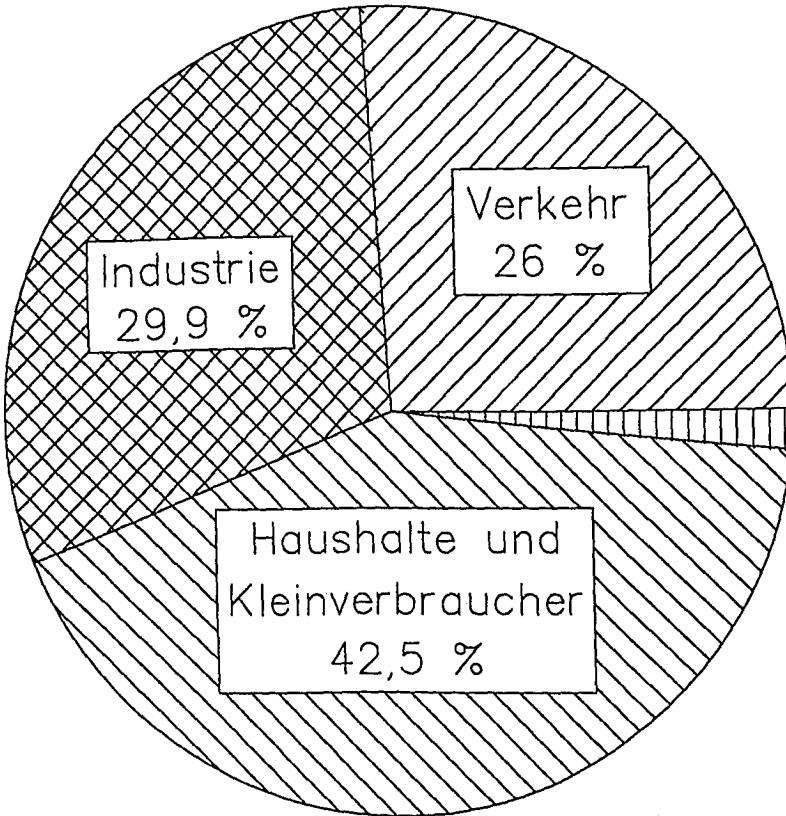
Zur Erfüllung von neuen Umweltstandards (Tabelle 1), wie sie in Kalifornien mit den strengen gesetzlich limitierten oder vorgeschlagenen Werten für CO, NOx, C_nH_m (hier KWSt ohne CH₄), C₆H₆, CHOH und Partikel (kleiner 10 µm) gelten oder diskutiert werden und auch für Europa bald richtungsweisend sein werden, bieten sich als saubere Energieträger für den Verkehr von morgen Erdgas, Ethanol, Methanol, Wasserstoff und Elektrizität (beide letztgenannten nichtfossil erzeugt) an, wobei nachfolgend insbesondere der Lösungsvorschlag mit Bezug auf Methanol diskutiert werden soll.

Tab. 1: EMISSIONSSTANDARDS IM VERKEHR
KALIFORNIEN (1989) - FTP-75-FAHRZYKLUS
Quelle: nach MAUSBECK (1990a)

			C _n H _m	CO	NO _x	PART.	CHOH
KALIFORNIEN			g/Meile	g/Meile	g/Meile	g/Meile	g/Meile
1989							
Benzin PKW	50000	Meilen	0,39	7,0	0,4	-	0,015
Diesel PKW	100000	Meilen	0,46	8,3	1,0	0,08	-
1995							
Benzin PKW	50000	Meilen	0,25*	3,4*	0,4*	-	0,015
	100000	Meilen	0,31	4,2	0,4	-	
Diesel PKW	100000	Meilen	0,31	4,2	1,0	0,08	-

* nach CLEAN AIR ACT - USA 1990:
In den USA Übergang zu diesen Werten ab 1994 innerhalb von
3 Jahren für neue und in Gebrauch befindliche PKWs.

Abb. 1: ENDENERGIEVERBRAUCH BRD 1987 UND ANTEILIGE
EMISSIONEN IM VERKEHR

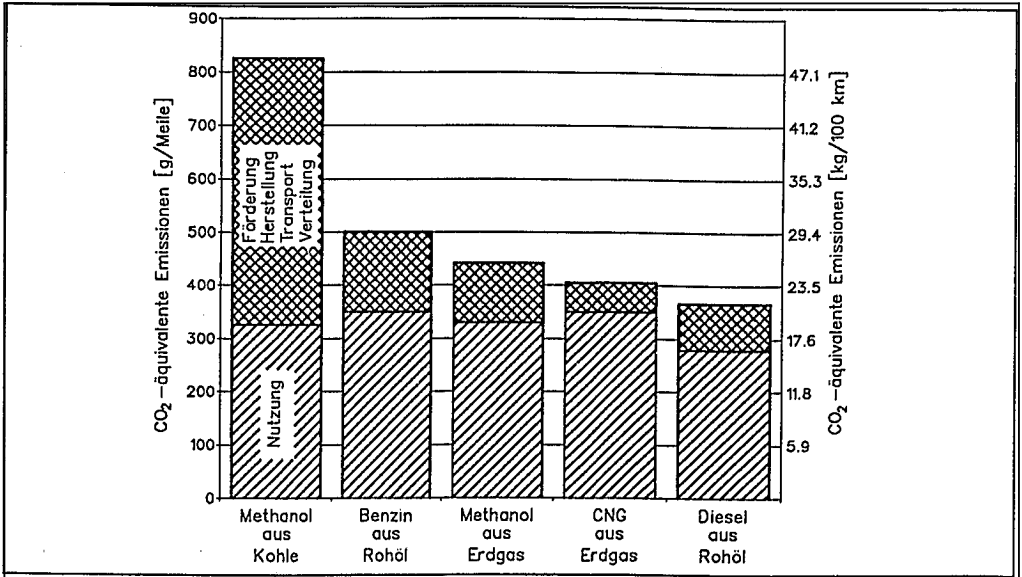


Anteilige Emissionen
im Verkehr mit Bezug
auf energierelevante
Emissionen :

(Anteil der
energierelevanten
Emissionen an der
Gesamtemission)

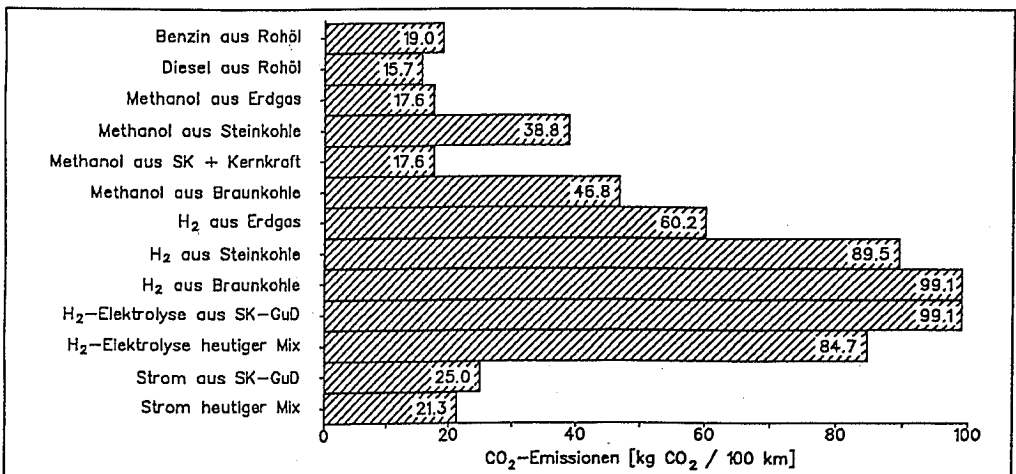
CO ₂	-	19,7 %	(86,0 %)
CH ₄	-	2,8 %	-
CO	-	79,4 %	(87,4 %)
C _n H _m	-	86,3 %	(59,1 %)
NO _x	-	62,0 %	(99,0%)
N ₂ O	-	8,0 %	-

Abb. 2: CO₂-ÄQUIVALENTE EMISSIONSWERTE AUSGEWÄHLTER KRAFTSTOFFE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG VON CO₂, CH₄ UND N₂O IN GRAMM PRO GEFAHRENE MEILE (USA : FAHRZYKLUS FTP-75)



Quelle : nach HÖHLEIN et al. (1990a)

Abb. 3: CO₂-EMISSIONEN BEIM EINSATZ VERSCHIEDENER KRAFTSTOFFE EINSCHLIESSLICH DER VORGELAGERTEN PROZESSE (BEZOGEN AUF EINEN FAHRZEUGTYP UND DEN ENTWICKLUNGSSTAND DES JAHRES 2005)



Quelle : nach WAGNER et al. (1990)

Da später nicht wieder auf das Problem der CO₂-Emissionen im Verkehr eingegangen wird, soll hier schon eine Aussage zum CO₂-Reduktionspotential neuartiger Kraftstoffe gemacht werden. Ersetzt man Benzin und Diesel durch sogenannte "sauber verbrennende" Kraftstoffe wie zum Beispiel Methanol (auf der Basis von Erdgas) und komprimiertes Erdgas (CNG), dann müssen die gesamten Energieumwandlungsketten bzgl. der Emissionen, insbesondere auch bezüglich der CO₂-Emissionen, vergleichend untersucht werden. Dabei ergeben sich mit Bezug auf die CO₂-Emissionen keine wesentlichen Vorteile für Methanol und CNG im Vergleich zum konventionellen Kraftstoffsystem (WAGNER/VOSS 1990; HÖHLEIN et al. 1990a; Abb. 2 und 3) und sogar Nachteile für Methanol, wenn Kohle als Primärenergieträger eingesetzt wird (Abb. 2 und 3). Die Entwicklung der CO₂-Emissionen im Straßenverkehr für 100 km nach einem definierten Europa-Fahrzyklus veranschaulicht Abbildung 4 am Beispiel der Opelflotte.

Die nachfolgenden Ausführungen zeigen zunächst in einer Übersicht die heute verfügbaren oder in der Entwicklung befindlichen technischen Lösungsansätze für fortschrittliche Motor- und Kraftstoffkonzepte im Straßenverkehr von morgen und erläutern dann die heute gültigen und in der Diskussion befindlichen gesetzlichen Maßnahmen ausführlich am Beispiel der USA, weil hier weitreichende Maßnahmen des Gesetzgebers bereits vorliegen.

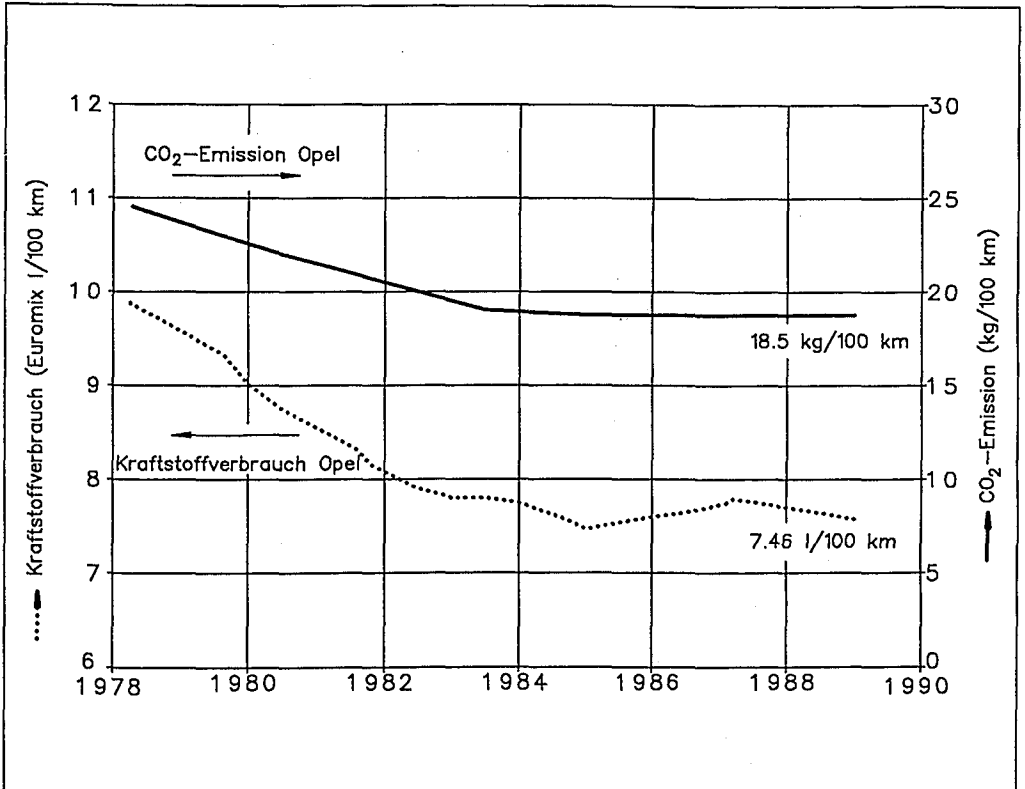
Ein Vergleich der verschiedenen neuartigen Energieträger für den Verkehr gegenüber Benzin/Diesel wird hier nicht durchgeführt. Eine sehr ausführliche und aktuelle Darstellung dieses Vergleichs der konventionellen Kraftstoffe Benzin und Diesel mit den Energieträgern

- Erdgas als "Compressed Natural Gas",
- Methanol aus Erdgas,
- Benzin und Diesel aus Erdgas,
- Methanol aus Kohle,
- Methanol und Ethanol aus Biomasse

wird in einem Bericht der IEA (International Energy Agency) (1990) mit Bezug auf die technische Realisierbarkeit und die Wirtschaftlichkeit bei Herstellung und Nutzung und unter Angaben der Umweltvor- und -nachteile der verschiedenen Energieträger wiedergegeben.

Aus diesem Vergleich und den Kapiteln 1 und 2 sowie den Anhängen des vorliegenden Berichts läßt sich dann ableiten, daß die Alkohole - insbesondere Methanol und in besonderen Fällen auch Methanol und höhere Alkohole als Gemisch - und die entsprechenden Motoren einen besonderen Beitrag im Verkehr von morgen leisten können. Welche Lösungsansätze mit Bezug auf die Herstellung und Nutzung von Energiealkoholen heute sichtbar sind beziehungsweise vom Forschungszentrum Jülich in Projekten mit der Industrie und in Zusammenarbeit mit europäischen Forschungseinrichtungen in den letzten 5 Jahren analysiert und in Labors und Pilotanlagen erarbeitet wurden, soll hier dargestellt werden.

Abb. 4: DURCHSCHNITTsverbrauch UND CO₂-EMISSIONEN



Quelle : nach OPEL (1990)

2. Verbesserungspotentiale im Verkehr von morgen

2.1 Kraftstoffkonzepte

Die Antwort der amerikanischen Ölindustrie auf die Ankündigung der amerikanischen Behörden, neuartige Kraftstoffe und Antriebskonzepte im Verkehr einzuführen, ist u.a. die Bemühung um eine Verbesserung konventioneller Kraftstoffe durch verschiedene, im folgenden aufgeführte Maßnahmen. Aus Umweltgründen und auch aus wirtschaftlichen Gründen werden heute in verschiedenen Ländern sauerstoffhaltige Komponenten dem Benzin zugefügt; damit kann man partiell Energieträger in den Energiemarkt einführen, die sauberer als Benzin und Diesel verbrennen. Die Konzepte für diese sogenannten Kraftstoff-Blends sind sehr unterschiedlich in den verschiedenen Ländern, wobei auch Maximalwerte entsprechend einem maximalem Sauerstoffgehalt vorgeschrieben werden (Anhang B).

Konventionelle Kraftstoffe (Anhang B)

Sauberes Benzin ("Reformulated Gasoline")

Reduzierung von: u.a. REID-Dampfdruck (RVP),
Benzol, Aromaten, Olefinen, Schwefel
Zugabe von : sauerstoffhaltigen Komponenten

Kraftstoff - Blends (Anhang B)

Zugabe von sauerstoffhaltigen Komponenten

zum Benzin unter Einhaltung max. O₂- Gehalte
bis zu 3,7 Gew. %:
CH₃OH, C₂H₅OH, MTBE, ETBE,
Alkoholgemische und Andere

Von den neuartigen sogenannten "sauber verbrennenden" Energieträgern ist Ethanol auf der Basis von Zuckerrohr in Brasilien schon lange auf dem Markt, doch soll dies hier nicht weiter vertieft werden (IEA 1990). Weltweit gibt es auch eine große Anzahl von Fahrzeugen, die mit Erdgas oder niedrigen Kohlenwasserstoffen betrieben werden. Das Umweltpotential dieser Fahrzeuge ist wohl unbestritten, doch das Problem der Speicherung und damit der Reichweite ist nicht befriedigend gelöst (IEA 1990). Wasserstoffmotoren existieren als Prototyp und wären auch bald verfügbar, wenn für ein mobiles System auch gleichzeitig das Speicherproblem befriedigend gelöst wäre und die Wasserstofferzeugungskosten (via Elektrolyse) konkurrenzfähig wären. Elektrizität wäre ein idealer Energieträger im Verkehr, wenn sie emissionsarm erzeugt werden könnte und Speichersysteme eine konventionellen Fahrzeugen vergleichbare Reichweite zuließen.

Energiealkohole, hier überwiegend Methanol, stellen als Kraftstoffe zu den oben genannten Energieträgerkonzepten insofern eine wichtige additive Lösung für den Verkehr dar, als sie einfach, bei Raumtemperatur und bei 1 bar, speicherbar sind (bei etwa 50% der volumetrischen Energiedichte von Benzin), sauber verbrennen und heute aus Erdgas bei thermischen Wirkungsgraden bis 70% (gilt für Methanol) umweltfreundlich herstellbar sind.

Speicherung, Transport und Handhabung von Methanol sind Stand der Technik und sehr vergleichbar mit Bezug auf die Energieträger Benzin und Diesel.

2.2 Antriebskonzepte

Bei den neuartigen Antriebskonzepten muß man natürlich berücksichtigen, daß heute von Motorkonzepten mit Abgaskatalysatoren ausgegangen werden sollte: OTTO-Motor mit 3-Wege-Katalysator und Lambdasonde und Dieselmotor mit Oxidationskatalysator. Wenn man das letztgenannte Motorkonzept ausbaut mit automatischer Motor-Ab-/Einschaltung und Motor-Aus-/Einkupplung, dann erzielt man, in Form des Öko-Golf (VOLKSWAGEN AG 1990a), je nach Fahrzyklus mehr oder weniger deutliche Kraftstoff- und damit Emissionseinsparungen gegenüber konventionellen Systemen. Der Elektroantrieb allein oder in Kombination mit einem Dieselmotor kann zur Kraftstoffersparnis im Vergleich zu konventionellen Systemen führen (VOLKSWAGEN AG 1990b), obwohl nicht vergessen werden sollte, die Stromerzeugung mitzubewerten - die nichtfossile Stromerzeugung würde hier den größten Erfolg im Sinne der oben genannten Umweltproblematik aufzeigen.

BEISPIELE neuartiger Antriebskonzepte

- **Öko Golf - Prototyp**
Basierend auf Diesel-Kat-Golf mit automatischer Motorabschaltung und -kupplung bei erheblicher Kraftstoffverbrauchs- (ca. 20%) und Emissionssenkung (VOLKSWAGEN AG 1990a).
- **Elektroantrieb**
KFZ als Prototyp verfügbar;
Markteinführung abhängig vom Batteriesystem, um ausreichende Reichweiten zu erzielen;
Stromerzeugung nichtfossil.
- **Diesel/Elektro-Hybridantrieb**
Einsparung fossiler Kraftstoffe (VOLKSWAGEN AG 1990b).
- **Gasmotoren auf Erdgasbasis**
KFZ verfügbar;
Vorteile deutlich bzgl. Sekundärschadstoffen im Vergleich zu Benzin und Methanol;
Probleme bzgl. Erdgasspeicherung im Fahrzeug.
- **Gasmotoren auf Wasserstoffbasis**
KFZ als Prototyp verfügbar;
saubere Verbrennung;
Wasserstoff nichtfossil erzeugt;
Problem der Wasserstoffspeicherung im Fahrzeug.
- **Methanolmotoren - M 85 -**
KFZ als Prototyp verfügbar;
"Flexible Fuel Vehicle" (FFV);
Ottomotor mit 3-Wege-Katalysator

- **Methanolmotoren - M 100 -**
 Direkt-Einspritzer mit Katalysator,
 mit Glüh- oder Funkenzündung;
 Magermotor hoch verdichtet;
 in der Entwicklung (Prototyp 1991)
 (HILGER et al. 1990).

In Kalifornien nimmt die Diskussion mit Bezug auf Methanol - vor CNG und Elektrizität - als sauberer Energieträger im Verkehr eine führende Rolle ein, weil Methanolmotoren im Vergleich zu konventionellen Motorkonzepten Vorteile aufweisen.

Bei der Motorentwicklung steht zur Zeit der M-85-Einspritz-Motor mit geregeltem Katalysator und der M-100-DI-Motor mit einer Oberflächenzündung und einem Oxidationskatalysator im Vordergrund. Beide Methanolmotoren werden die kalifornischen Emissionsstandards erfüllen; das M-100-Konzept hat Vorteile bzgl. des Verbrauchs und zur Zeit noch Nachteile bezüglich der NO_x -Emissionen (weil im Magerbetrieb keine NO_x -Reduktion mit dem Abgaskatalysator ($\lambda > 1$) erreicht werden kann; eine Abgasrückführung kann eine NO_x -Reduktion bewirken) und CH_3OH -Emissionen (Kaltstart) gegenüber dem M-85-Konzept. Beide Konzepte haben Vorteile bezüglich der KWSt-Emissionen (daraus resultiert eine geringere O_3 -Bildung von ca. 30-40%) und Partikel-Emissionen (bis auf schmierölbedingte Emissionen) gegenüber Benzin- und Dieselmotoren (HÖHLEIN et al. 1990a). Insgesamt könnte man beide Konzepte noch verbessern, wenn ein Katalysator verfügbar wäre, den man für den Startvorgang vorheizen könnte (GROSCH 1991).

3. Gesetzliche Maßnahmen und Vorschläge

Unter zwei Gesichtspunkten werden heute in den USA die Einsparung und der Ersatz von Benzin und Diesel durch neue Motorenkonzepte und andere Kraftstoffe diskutiert:

- Belastung der bodennahen Troposphäre mit Luftschadstoffen (NO_x , KWSt, CO, Ozon u.a.).
- Ölimportabhängigkeit der USA, die heute 50% ihres Ölverbrauchs durch den Import decken und die mit etwa 11 ltr. Rohölverbrauch pro Tag und Einwohner einen im Vergleich zur BRD 3x so hohen spezifischen Verbrauch haben.

3.1 Abgaskatalysatoren

Bei den Überlegungen, die Belastung der bodennahen Troposphäre in den USA zu vermindern, stand seit den 70er Jahren die Einführung von Abgaskatalysatoren im Vordergrund. Eine Reduktion der auf die gefahrene Meile bezogenen Emissionen um den Faktor 10 bei KWSt und CO und um den Faktor 5 bei NO_x scheint aus heutiger Sicht für Neufahrzeuge im Vergleich zu Fahrzeugen ohne Katalysator (auf dem Stand von 1974) möglich. Doch derselbe Vergleich für Fahrzeuge mit einer Fahrleistung von 50000 Meilen zeigt nur noch einen Verbesserungsfaktor von 3 bis 4 für KWSt und CO und einen von 3 für NO_x (MAUSBECK 1990a). Die Ausdehnung der Industrieansiedlungen und damit der Bevölkerung bzw. des

damit verbundenen erhöhten Kraftstoffbedarfs speziell in Kalifornien ist der Grund dafür, daß sich in Kalifornien, trotz der konsequenten Einführung von Abgaskatalysatoren, keine durchgreifende Änderung in der Umweltsituation ergeben hat. 30 Millionen Kalifornier fahren heute insgesamt etwa 21 Millionen Fahrzeuge, wobei viele Fahrzeuge sehr alt sind und somit nicht mit einem Katalysator ausgerüstet sind.

Verbesserungen mit Bezug auf die Abgaskatalysatoren sind durch eine verbesserte Langzeitstabilität der Katalysatoren, Metallträgerkatalysatoren gegenüber Keramikträgerkatalysatoren und ein Katalysatorvorheizsystem gegeben. Gerade beim Kaltstart entstehen im Rahmen eines Fahrzyklus (FTP-75) mehr als 70% der gesamten Emissionen, und das innerhalb von 80 Sekunden. Die Vorheizung des Katalysators und eine Sekundärlufteinblasung während des Startvorgangs könnten das Gesamtemissionsverhalten eines Fahrzeugs deutlich verbessern (GROSCH 1991).

3.2 Emissionsgrenzwerte

In vielen Ballungsräumen und insbesondere auch in Kalifornien können die von der EPA vorgegebenen Grenzwerte für Luftbelastungen und die noch strengeren Werte speziell in Kalifornien, wie z.B. der 1-h-Mittelwert für Ozon als Ausdruck für die durch NO_x - und KWSt-Emissionen verursachten photochemischen Produkte, nach wie vor nicht eingehalten werden. Da in Kalifornien im Verkehr 59% der gesamten NO_x -Emissionen (BRD: 62%) und 46% der gesamten KWSt-Emissionen ohne Methan (BRD: 51%) freigesetzt werden, fällt der zukünftigen Verkehrsplanung und Entwicklung von Fahrzeugen bzw. Kraftstoffen eine besondere Rolle zu. Dies drückt sich heute z.B. darin aus, daß die EPA für die USA und die Behörden in Kalifornien ebenso wie die EG und einzelne Länder in Europa Emissionsgrenzwerte für Fahrzeuge festgelegt haben (Tabelle 1). Der CLEAN AIR ACT der USA in der Fassung von Herbst 1990 (WALSH 1990) legt speziell für Kalifornien fest, daß die in Tabelle 1 angegebenen zulässigen KWSt-Emissionen nochmals stark gesenkt werden; diese Maßnahme wird für PKW und auch für "Flexible Fuel Vehicles" (Methanol und/oder Benzin) gelten (siehe auch Tabellen 2 und 3).

3.3 Verbesserungskonzepte

Wenn man nicht gleich an Verbesserungskonzepte denkt, die ein Fahrverbot oder die Einschränkung der Anzahl der PKWs pro Haushalt vorsehen, dann ist die Einwirkung auf die Fahrzeughersteller durch Vorgaben spezifischer, auf die gefahrene Meile bezogener Emissionsgrenzwerte ein Diktat für die Einführung fortschrittlicher Fahrzeugkonzepte einschließlich sauberer Energieträger. Derartige Vorgaben liegen in Kalifornien als erlaubte Durchschnittsflotten-Emissionen als Vorschlag vor (Tabellen 2 und 3) und erlauben dem Fahrzeughersteller, mit seinen verschiedenen auf dem Markt angebotenen Fahrzeugen neben den emissionsarmen Fahrzeugen auch Fahrzeuge mit höheren Emissionen, aber insgesamt unter Einhaltung der erlaubten Flottendurchschnittsemissionen, anzubieten. Das Programm sieht nach einem Vorschlag des "South Coast Air Quality Management District" (SCAQMD) z.B. eine Abstufung der KWSt-Emissionen derartiger Herstellerfahr-

zeugflotten von 0,250 g/Meile im Jahre 1994 bis herab zu 0,062 g/Meile im Jahre 2003 vor, wobei sich der Anteil der emissionsarmen Fahrzeuge und damit auch der der Elektrofahrzeuge ständig erhöhen muß. Dabei sollte nicht unerwähnt bleiben, daß mit einem beim Start beheizten Metallträgerkatalysator für das Abgas im FTP-75-Fahrzyklus eines Benzin-Kraftfahrzeugs die erlaubten Emissionen der ULEV-Kategorie eingehalten bzw. für CO- und C_nH_m -Emissionen unterschritten werden können (GROSCH 1991). Die von der "California Air Resource Board" (CARB) vorgeschlagenen 50000-Meilen-Emissionsstandards für KWSt, CO, NO_x , CHOH und Benzol der verschiedenen Kategorien sind auszugsweise für die C_nH_m -Emissionen in Tabelle 2 aufgeführt.

Tab. 2 Anteil der 6 Fahrzeugkategorien, eingeteilt nach C_nH_m -EMISSIONEN in g/Meile (ohne CH_4) und Flottendurchschnittsemission (letzte Spalte)
 TLEV - "Transmission Low Emission Vehicle"
 LEV - "Low Emission Vehicle"
 ULEV - "Ultra Low Emission Vehicle"
 ZEV - "Zero Emission Vehicle"
 Quelle: nach Mausbeck (1990a)

Modell- jahr	0,39	0,25	TLEV 0,125	LEV 0,075	ULEV 0,040	ZEV 0,00	C_nH_m - EMISSION.
1994	10%	80%	10%				0,250
1997		73%		25%	2%		0,202
1999		23%		73%	2%	2%	0,113
2003				75%	15%	10%	0,062

Die einzelnen Kategorien stehen nach dem CLEAN AIR ACT 1990 (WALSH 1990) im Zusammenhang mit den folgenden prozentualen Reduktionen der Emissionen - nach einem bestimmten Fahrzyklus - mit Bezug auf die 1994 zugelassenen Emissionen (siehe für KWSt Spalte 2 der Tabelle 2 und für alle Emissionen Zeile 3 in Tabelle 1).

Tab. 3: FAHRZEUGKATEGORIEN (Erläuterungen siehe Tab.2)
 Quelle: nach WALSH (1990)

	KWSt	CO	NO_x	CHOH
TLEV	50%	0%	0%	0%
LEV	70%	0%	50%	0%
ULEV	84%	50%	50%	47%
ZEV	100%	100%	100%	100%

In diesem Zusammenhang ist auch erwähnenswert, daß die CARB mit der "Rule 1601" ab 1993 für Flottenbesitzer vorschreibt, in mit den Jahren steigenden Anteilen für zu ersetzende Fahrzeuge den LEV-Typ zu kaufen.

3.4 CAFE (Corporated Average Fuel Economy) - Gesetz

Die Abhängigkeit von Ölimporten der USA soll durch Beschränkung bzw. Absenkung des Flottenverbrauchs der verkauften verschiedenen Fahrzeuge eines Herstellers verringert werden. Dies ist im USA-Energiegesetz unter der Bezeichnung CAFE seit 1978 geregelt und erfährt durch die EPA eine ständige Fortschreibung, die z.B. seit 1980 den Flottendurchschnittsverbrauch einer Herstellerflotte von 11,76 ltr. Kraftstoff pro gefahrene 100 km auf 8,55 ltr./100 km (ab 1987) vorsieht. Aus dieser Maßnahme entsteht natürlich auch direkt eine Emissionsverminderung und ein Anreiz, neuartige saubere Energieträger in den Markt einzuführen, weil z.B. M-85, M-100 und CNG in der für CAFE erforderlichen Bilanzrechnung eines Fahrzeugherstellers mit einem Bonus berücksichtigt werden: Bei Nutzung dieser Kraftstoffe in fortschrittlichen Motoren könnte der vorgegebene Wert unterschritten werden. Ein VW-Jetta als "Multi-Fuel"-Fahrzeug für Benzin und/oder M-85 geht zum Beispiel mit einem Verbrauch von 5,34 ltr./100 km (Basis: Benzin) in die Rechnung ein, wobei ein Bonus berücksichtigt wurde. Bei einer Überschreitung des vorgeschriebenen Flottendurchschnittsverbrauchs zahlt die Herstellerfirma in den USA für je 0,3% Überschreitung 5 US\$ pro PKW der gesamten verkauften Flotte.

Die Entwicklung des Kraftstoffverbrauchs in der BRD (1989) zeigt Abbildung 4 am Beispiel der Opelflotte mit 7,46 ltr./100 km aller neuen Fahrzeuge im Jahr 1989. Der Durchschnittsverbrauch aller zugelassenen PKW liegt zur Zeit in Deutschland bei 10,2 ltr./100 km und der aller Neuwagen bei 7,9 ltr./100 km (STEEG/ALEX 1991).

Die Vorgaben für Kraftstoffverbrauch und spezifische Emissionen werden in den USA die Motor- und Kraftstoffentwicklung vorantreiben und auch die Einführung neuartiger sauberer Energieträger wie Methanol und Erdgas zur Folge haben, obwohl nicht alle Vorschriften auch das für die Einführung von Methanol und Erdgas besonders wichtige Kriterium der qualitativen Verbesserung der Emissionen mit Bezug auf die KWSt-Emissionen und die daraus resultierende Ozon-Bildung berücksichtigen. Da mit Rücksicht auf den Treibhauseffekt Methanol als Energieträger nur aus Erdgas erzeugt werden kann, entsteht für die USA im Prinzip eine neue Abhängigkeit, nämlich vom Erdgas. Die heutige weltweite Methanolerzeugungskapazität (ca. 20 Mio t MeOH/a) für den Chemiemarkt würde zum Beispiel nur zu 25% ausreichen, Kalifornien mit Methanol als Kraftstoff zu versorgen, so daß sehr große Methanolerzeugungskapazitäten aufgebaut werden müßten, um einen Methanol-Energiemarkt abzudecken.

3.5 Gesetzliche Maßnahmen

Wichtige Grenzwerte und Standards

- "CLEAN AIR ACT"-USA (1970, neu: 1990):
mit dem "New Federal Standard", daneben
die strengeren "California Standards"
(siehe Tabelle 1 und 2).

- EG - Standards (Europa-Fahrzyklus):
ab 1992: 2,7 g/km für CO-Emissionen;
0,97 g/km für KWSt- und NO_x-Emissionen;
0,15 g/km für Diesel-Rußpartikel;
ab 1996 Anpassung an US-Normen.
- USA-Vorschlag: Standards für Benzol-,
CHOH-(siehe Tabelle 1) und Verdunstungs-
emissionen.

Ausgewählte Maßnahmen in den USA

- USA 1994/95: "CLEAN AIR ACT 1990":
"Onboard Diagnostic Systems"
nach den Emissionsvorschriften der CARB.
- USA 1996: "CLEAN AIR ACT 1990":
stufenweise Vermeidung
von Emissionen beim Tanken.
- USA 1995: "CLEAN AIR ACT 1990":
in 9 Ballungsräumen der USA nur noch
Verkauf von "Reformulated Gasoline"
bleifrei mit mindestens 2 Gew.%
Sauerstoff und max. 1 Vol.% Benzol;
ab 1992 in Ballungsräumen mit hohen CO-
Gehalten nur noch Benzin
mit 3 Gew.% Sauerstoff in Form von z.B.
MTBE, ETBE, OCTAMIX u.a..
- USA 1978: "CAFE" - Gesetz:
Beschränkung des Durchschnitts-
verbrauchs verkaufter Fahrzeuge
eines Herstellers;
Bonus für M-85, M-100, CNG.
- USA 1994: "Clean Air Act 1990":
neue Fahrzeugkonzepte für
Südkalifornien bei insgesamt
reduzierten Durchschnittsemissionen
(C_nH_m) verkaufter Fahrzeuge
eines Herstellers (TLEV, LEV, ULEV, ZEV).
- Kalifornien "Rule 1601":
Kaufdiktat für Fahrzeugflotten - unter
bestimmten Voraussetzungen müssen
Fahrzeuge mit neuartigen emissionsarmen
Konzepten gekauft werden.
- USA 1990: Antrag für Kalifornien,
"Big Green" - neben anderen Maßnahmen
Senkung der CO₂-Emissionen bis 2000
um 20% und bis 2010 um 40% durch
Einsparungen, Benzinpreisanhebung und
verstärkten Erdgaseinsatz
(Antrag abgelehnt im Herbst 1990).

- USA 1996: "Clean Air Act 1990" - obligatorischer Verkauf von 150000 "Clean Fuel"-Fahrzeugen/a, ab 1999 von 300000 Fahrzeugen/a in Kalifornien (TLEV-Kategorie).

Ausgewählte Maßnahmen in der BRD

- Bericht der Enquête-Kommission der BRD - "Schutz der Erde", neben anderen Maßnahmen Verbesserung der Antriebskonzepte für den Verkehr; geringerer Verbrauch, weniger Emissionen.
- BRD 1990: Verminderung der CO₂-Emissionen bis 2000 um 25%.

4. Alkohole als Energieträger: Herstellung und Nutzung von Methanol und Alkoholgemischen

Flüssige Energieträger sind auch in Zukunft sowohl auf dem Transportsektor als auch bei der Wärmeerzeugung im Bereich der Haus- und Industriewärme dort unentbehrlich, wo eine leitungsgebundene Energieversorgung nicht möglich oder unwirtschaftlich ist. Kapitel 2 und 3 sowie Anhang A, B und C verdeutlichen und erläutern im einzelnen Argumente für eine notwendige Veränderung auf dem Markt der Energieträger und Fahrzeuge für den Verkehr von morgen:

- Verkehr trägt wesentlich zur Umweltbelastung bei.
- Straßenverkehr muß quantitativ u. a. zugunsten des Schienenverkehrs eingeschränkt werden.
- Straßenverkehr muß qualitativ mit Bezug auf die Emissionen verbessert werden, insbesondere bei der Nutzung von PKWs.
- Neue Emissionsstandards und Kraftstoffverbrauchsstandards müssen eingeführt werden.
- Methanolverbrennung vermindert den Anteil besonders photoreaktiver Emissionskomponenten im Vergleich zur Benzinverbrennung; bei der Verbrennung entstehende Aldehyde können durch ein katalytisches System oxidiert werden.
- Methanol und höhere Alkohole sind gute Oktanbooster für bleifreies Benzin.
- Methanol ist bei Umgebungsdruck und -temperatur als Flüssigkeit speicherbar, wobei die volumetrische Energiedichte 50% der von Benzin entspricht (Wasserstoff flüssig: 21%, Erdgas 100 bar: 9%).

- Methanol hat günstiges Verhalten gegenüber dem Ökosystem; es ist mit Wasser mischbar und biologisch leicht abbaubar.
- Methanolmotoren werden insbesondere als M-100-Direkteinspritzer und als hochverdichtete Magermotoren neuen Umweltstandards gerecht.
- Methanol verbrennt rußfrei im Gegensatz zu Diesel.
- Handhabung, Transport und Speicherung von Alkoholen sind Stand der Technik.

Energiealkohole als synthetische flüssige Sekundärenergieträger gewinnen zunehmend an Bedeutung (siehe Kapitel 2 und 3 sowie Anhänge A,B,C). Die Untersuchung des diesbezüglichen Potentials von Energiealkoholen als flüssigen synthetischen Energieträgern mit Bezug auf Herstellung, Nutzung und Umweltpotential ist das Ziel eines KFA-Programms, wie es seit 1986 im ehemaligen Institut für Reaktorbauelemente verfolgt wird (VON DER DECKEN 1987, DÖTSCH et al. 1987):

- Analyse der Methanolerzeugungsverfahren und insbesondere Untersuchung der Methanolsynthese mit CO₂-reichen Gasen auf der Basis von Erdgas;
- Untersuchung der Methanolerzeugung aus CO₂ und H₂ ohne direkten Einsatz von fossilen Energieträgern;
- Untersuchung der Synthese von Alkoholgemischen und deren Nutzung in Dieselmotoren als Substitutionskraftstoff;
- Untersuchung der Alkoholnutzung und insbesondere die katalytische Verbrennung von Methanol und die Reformierung von Methanol zu Motor- oder Brennstoffzellenbrenngasen;
- Analyse und Beschreibung des jeweiligen Umweltpotentials.

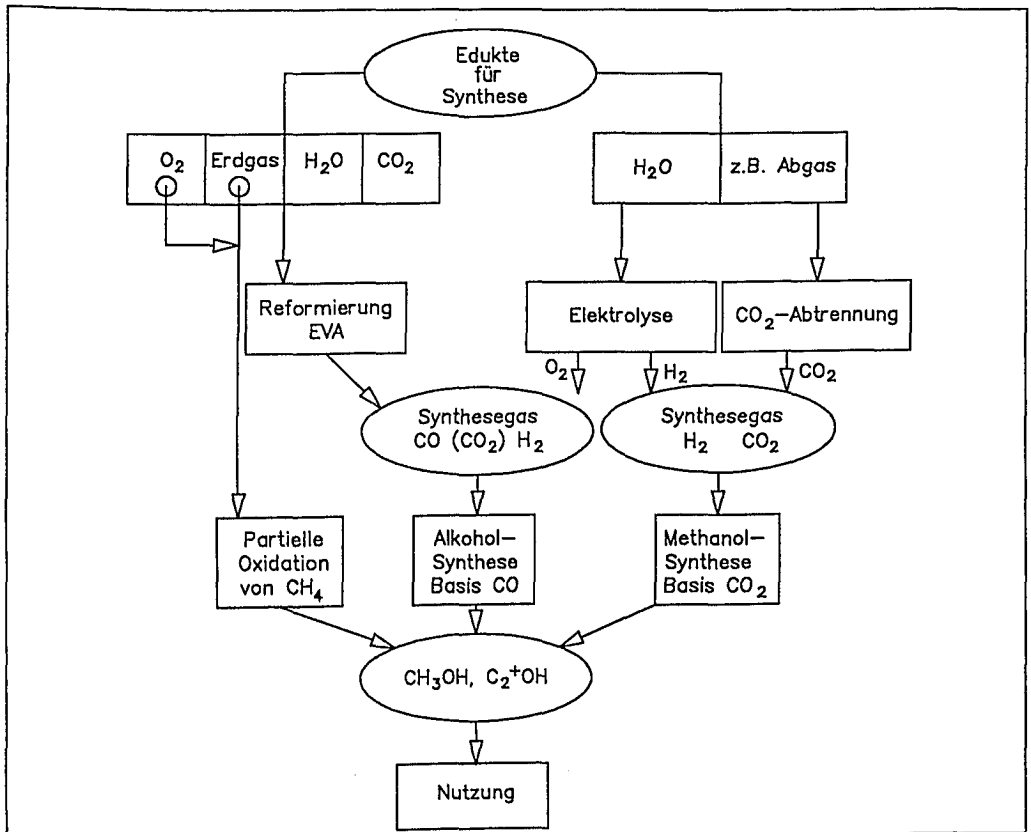
Verschiedene Wege sind möglich, Energiealkohole wie Methanol, Ethanol und Alkoholgemische herzustellen. Der kommerzielle Weg führt heute mit Bezug auf die Herstellung von Methanol für den Chemiemarkt zu 70% über die Erdgas-Reformierung zum Synthesegas (CO, H₂, CO₂), das anschließend in der Niederdrucksynthese (50 - 100 bar) zu Methanol umgewandelt wird (4.1).

Neuartige Verfahren zur Methanolherstellung werden in Kapitel 4.2 und mit Bezug auf die eigenen Arbeiten in 4.5 vorgestellt. Methanolherstellung auf der Basis von CO₂ aus technischen Prozessen und H₂ aus der Elektrolyse, unter Einsatz nichtfossiler Energieträger, wird in Kapitel 4.3 und mit Bezug auf die eigenen Arbeiten in 4.5 beschrieben. Alkoholgemische sollen ebenso wie Methanol auf dem Energiemarkt eingesetzt werden (siehe Kapitel 2 und 3); die entsprechenden Herstellungsverfahren sind modifizierte Methanolerzeugungsverfahren, wie sie in Kapitel 4.4 und mit Bezug auf die eigenen Arbeiten in 4.5 näher diskutiert werden. Die Reformierung von Methanol speziell zu Brenn-

gasen, die in Brennstoffzellen genutzt werden können, wird in Kapitel 4.6 beschrieben. Wie schwierig es ist, einen neuen Energieträger in den Markt einzuführen, zeigt die Analyse der umweltpolitischen Instrumente zur Markteinführung in Kapitel 4.7.

Abbildung 5 zeigt die verschiedenen Verfahrenswege zur Alkoholsynthese auf, wie sie in der KFA Jülich im Labor- bzw. Pilotmaßstab untersucht wurden und insbesondere in Kapitel 4.5 mit den wesentlichen Ergebnissen dargestellt werden; dabei wird in diesem Bericht auf die ausführliche Darstellung der Synthesegasherstellung aus Erdgas, wie sie in der KFA seit 1972 in Labor- und Pilotexperimenten auch in Zusammenhang mit der nuklearen Prozeßwärme untersucht wurde, verzichtet und auf entsprechende Arbeiten des Forschungszentrums Jülich verwiesen.

Abb. 5: HERSTELLUNGSVERFAHREN FÜR ENERGIEALKOHOLE (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



4.1 Konventionelle Methanolerzeugungsverfahren

Der Weg vom Erdgas zu den synthetischen Endenergieträgern Benzin, Diesel und Methanol führt über die Reformierung und/oder partielle Oxidation von Erdgas zu einem Synthesegas aus

Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit Restgehalten an nichtumgesetztem Methan und Stickstoff als inerten Gasen. Die Synthesegase werden anschließend in sehr unterschiedlichen Verfahrensschritten, von denen hier nur die Methanolsynthese dargestellt werden soll, zur Erzeugung flüssiger Kraftstoffe genutzt.

Erdgas (H-Gas): z.B. CO_2 -1,5%, N_2 -4%, CH_4 -88%, C_2H_6 -5%, C_3H_8 -1%

Brennwert 11,1 - 11,4 KWh/Nm³
 Heizwert 10,0 - 10,3 "

Stöchiometrie: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2 + 205 \text{ KJ/mol}$
 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 - 41 \text{ KJ/mol}$

4.1.1 Verfahren zur Erzeugung von Synthesegasen

A: Katalytische Reformierung mit H_2O (Abb. 6)

- katalytische Reformierung,
 Ni auf Trägermaterial in Festbetten,
 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$,
- Temperatur 500 - 850 °C, Druck 10 - 20 bar,
- Wärmezufuhr: fossile Beheizung oder
 Helium vom HTR-Kernreaktor als Wärmeträger,
- H_2 -reiches Produkt, $\text{H}_2/\text{CO} > 3$ oder geringer,
 falls Reformierung zusätzlich mit CO_2 erfolgt,
- Energieaufwand 32,1 GJ (H_u Erdgas)/t MeOH oder
 mit CO_2 -Reformierung 30,1 GJ/t MeOH (LURGI 1989),
- Investitionsaufwand hoch für den Reformier.

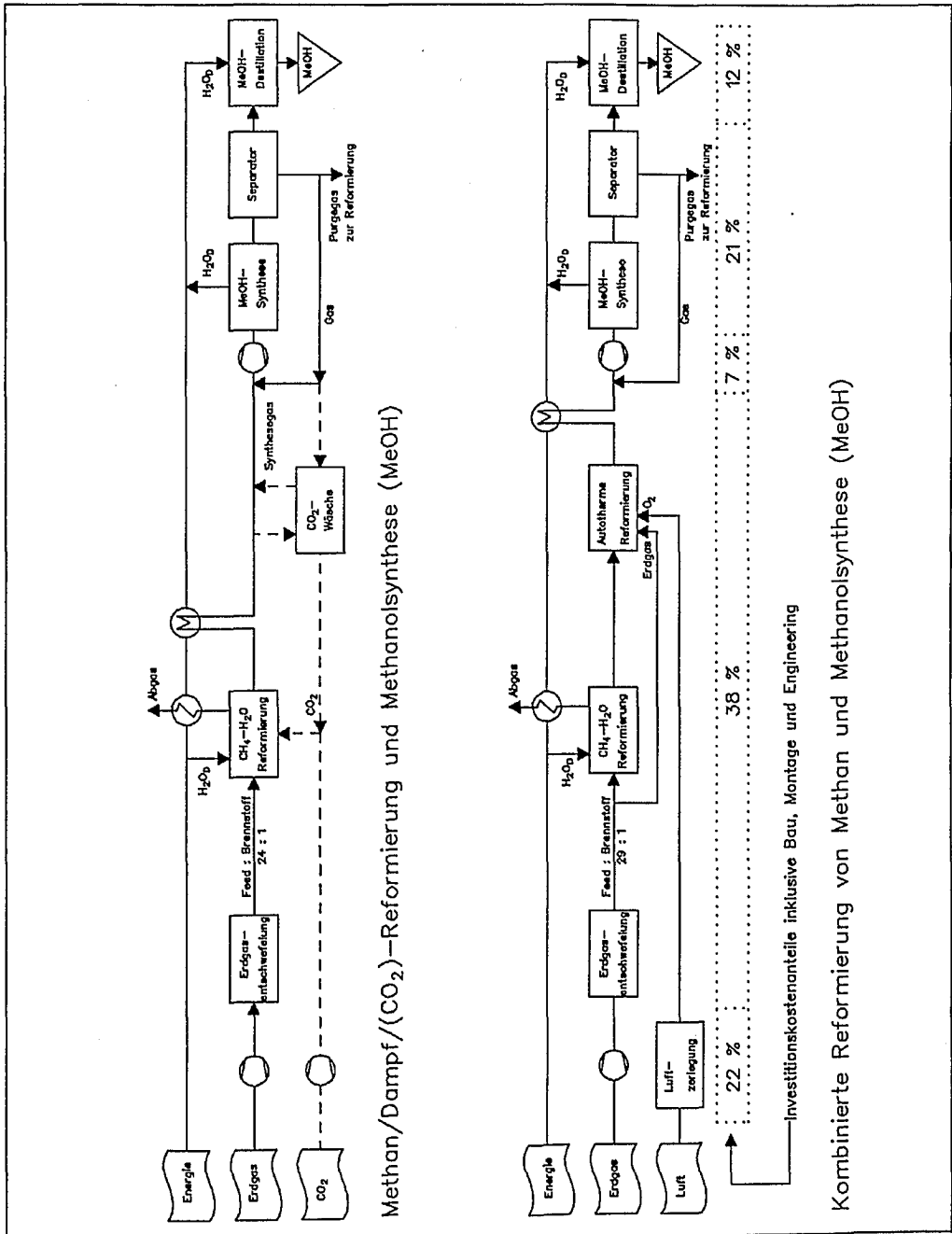
B: Autotherme Reformierung (nach LURGI 1989)

- partielle Oxidation von Methan
 mit reinem Sauerstoff,
 nichtkatalytisch bis 1400 °C,
 $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ und $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$,
 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$,
 und katalytische Reformierung mit
 Wasserdampf (s.o., aber ohne Wärmezufuhr),
 max. Endtemperatur bis 950 °C, wenig Rest- CH_4 ,
- Produktgas mit $\text{H}_2/\text{CO} > 2$, d.h. Wasserstoffüberschuß
 oder $\text{H}_2/\text{CO} = \text{ca.} 2$, falls H_2 über eine PSA-Ab-
 trennung von Synthese zurückgeführt wird,
- Energieaufwand vergleichbar zu A
- Investitionskosten niedriger als
 bei katalytischer Reformierung, günstige
 Methanol-Produktionskosten im Vergleich zu
 A und C, falls Sauerstoff- und Erdgas-
 kosten niedrig.

C. Kombinierte Reformierung (Abb. 6)

- Teilstrom Erdgas auf katalytische Reformierung,
- anschließende autotherme Reformierung,
- optimales $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ für Methanolsynthese,
- niedrigster Erdgasverbrauch von 29,9 GJ(H_u)/t MeOH
 (LURGI 1989) gegenüber oben genannten Verfahren,

Abb. 6: SYNTHESSEGASERZEUGUNG UND METHANOLSYNTHESE



Quelle : nach LURGI (1989);
nach SOLBAKKEN (1990);
nach KORCHNAK (1988)

- Methanol-Produktionskosten etwa 240 DM/t MeOH (SUPP 1989) bei 30% Abschreibung für 2000t MeOH/d und einem Erdgaspreis in der BRD von ca. 2 Pfg/KWh, wie er für Industrieabnehmer 1988/89 galt (RUNGE et al. 1990), Erdgasenergiekostenanteil etwa 50%,
- damit für große Produktionseinheiten ca. 10% (SUPP 1989) bis 15/20% (SOLBAKKEN 1990) kostengünstigere Methanolerzeugung als mit der konventionellen Methanreformierung (A) zur Synthesegaserzeugung.

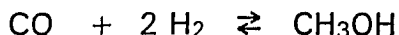
Tab. 4: Synthesegas aus Erdgas und Methanolsynthese (Abb. 6)
Quelle: nach LURGI (1989) und SOLBAKKEN (1990)

	Katalytische Reformierung mit H ₂ O	Katalytische Reformierung mit H ₂ O, CO ₂	Kombinierte Reformierung katalytisch+ autotherm
Stöchiometriezahl (H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	> 2	<> 2	ca. 2
Energiebedarf* GJ/t _{MeOH} (bezogen auf H _u Erdgas)	32,1	30,1	29,9
Rohwasser kg/t _{MeOH}	820	760	680
Bemerkungen: Unterer Heizwert von Methanol: H _u = 20 GJ/t _{MeOH} , d.h. bei einem Energieaufwand von 30 GJ/t _{MeOH} ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von 67%. * inklusive O ₂ -Erzeugung und -Verdichtung.			

Fortschrittliche Verfahren sind heute in der Entwicklung, bei denen in Kompaktreaktoren die autotherme und die katalytische Reformierung im unmittelbaren Wärmeaustausch angeordnet sind (MANSFIELD et al. 1990; LAURSEN et al. 1991).

4.1.2 Thermodynamik der Alkoholsynthese

Die Reaktionsenthalpie H_R der Methanolsynthese ergibt sich als Differenz aus der Summe der Bildungsenthalpien der Reaktionsprodukte und der Summe der Bildungsenthalpien der Reaktionsedukte. Bei 25 °C gilt nach KJAER (1969):

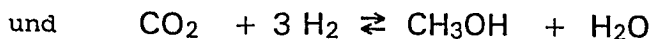


1 CH₃OH: 1 x (- 201,3 MJ/Kmol) = - 201,3 MJ/Kmol
abzgl.

1 CO : 1 x (- 110,6 MJ/Kmol) = - 110,6 MJ/Kmol

2 H₂ : 2 x (0 MJ/Kmol) = 0 MJ/Kmol

Reaktionsenthalpie ΔH_R = - 90,7 MJ/Kmol (exotherm)



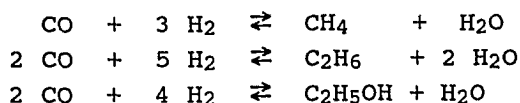
Reaktionsenthalpie $\Delta H_R = - 49,5 \text{ MJ/Kmol (exotherm)}$

Die beiden simultan ablaufenden Reaktionen verlaufen unter Volumenkontraktion; bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken wird die Produktausbeute größer. Die zweite Reaktionsgleichung kann auch durch die katalysierte Wassergasreaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) ersetzt werden.

Die Abbildungen 7 und 8 zeigen die Gleichgewichtsumsätze bei bestimmten Randbedingungen auf. Dabei wurde das Verhältnis von Kohlendioxid zur Summe aus Kohlendioxid und Kohlenmonoxid variiert. Mit zunehmendem Kohlendioxidanteil im Reaktoreintrittsgas nimmt die Methanolausbeute ab und die Wasserproduktion zu. Beim ausschließlichen Einsatz von Kohlendioxid kann thermodynamisch im Gleichgewicht ein 90%iger Kohlenstoffumsatz nur bei Temperaturen von 150 °C erreicht werden; dafür steht jedoch kein Katalysator zur Verfügung.

Unter technischen Bedingungen kann ein 95%iger Kohlenstoffumsatz zu Methanol nur dadurch erreicht werden, daß man nicht-reagiertes Reaktionsgas nach Kondensation von Methanol und Wasser vor die Synthese zurückführt; dadurch werden die Reaktoreintrittsbedingungen geändert, und thermodynamisch ist ein größerer Kohlenstoffumsatz möglich.

Neben den oben aufgezeigten Reaktionsgleichungen können thermodynamisch auch andere Reaktionen ablaufen:



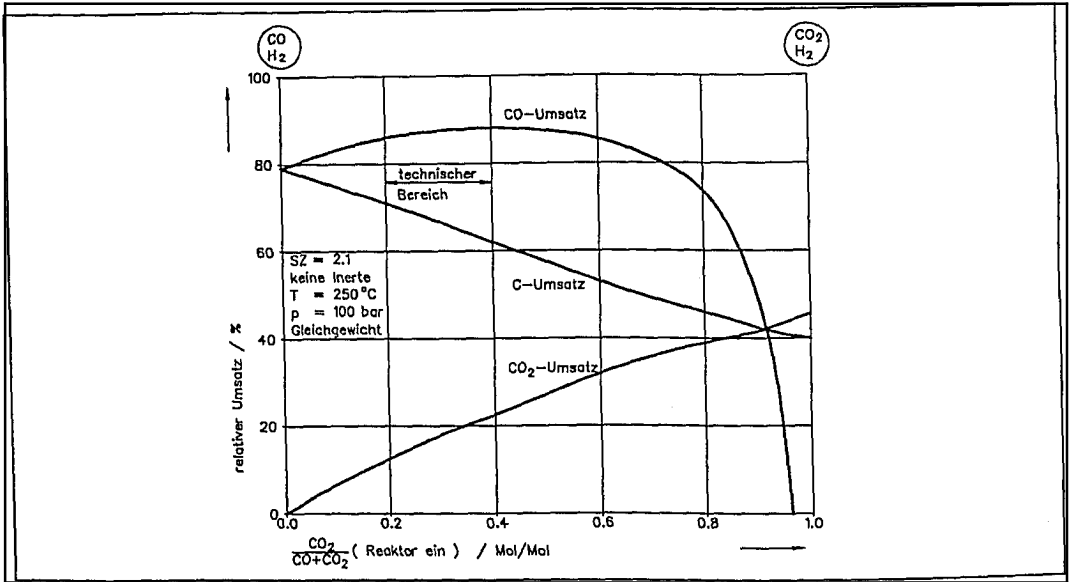
Die Bildung von Äthan, Methan und Ethanol erfolgt, gemessen an den freien Reaktionsenthalpien, bevorzugt gegenüber den beiden oben genannten Reaktionen. Heute verfügbare Katalysatoren für die Methanolsynthese arbeiten jedoch so selektiv, daß derartige und andere Nebenprodukte bis auf geringe Spuren vermieden werden können. Diese kupferhaltigen Katalysatoren arbeiten bei Temperaturen im Bereich von 230-270 Grad Celsius.

4.1.3 Kinetik der Alkoholsynthese

Aus der Hochdrucksynthese sind Angaben zur Kinetik von Zink/Chrom-Katalysatoren bekannt. Für die sehr viel aktiveren Kupfer/Zink-Katalysatoren, wie sie heute in der Niederdruck-Methanolsynthese eingesetzt werden, liegen nur wenige Angaben zur Kinetik vor.

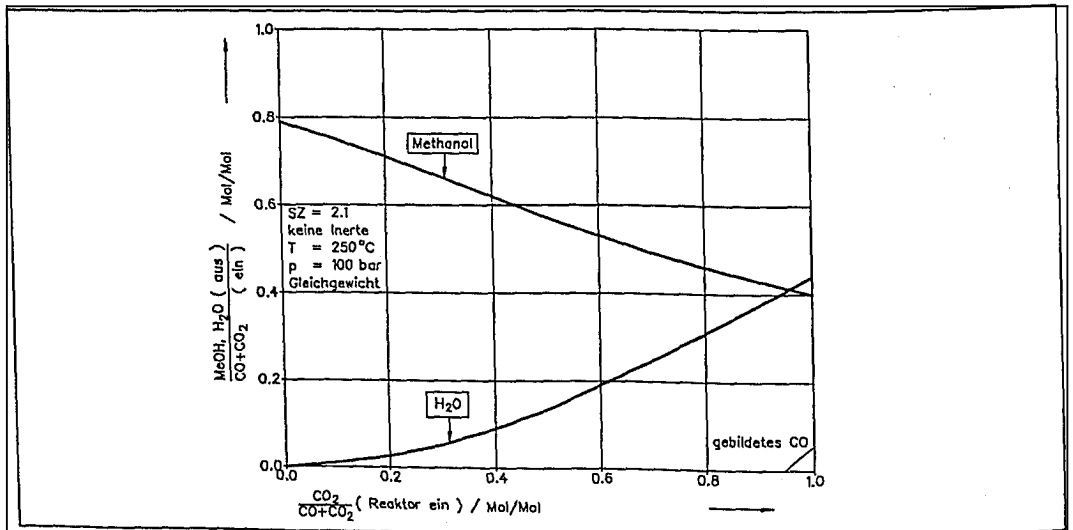
Zur vollständigen Beschreibung der Umsätze an einem Katalysator bzw. in einem Abschnitt eines Festbettreaktors sind nicht nur Angaben notwendig über die Umsätze am bzw. im porösen Katalysatorkörper, sondern auch über den Wärme- und Stofftransport im Katalysatorkörper und in der Umgebung bzw. in der Grenzschicht des Katalysatorkörpers.

Abb. 7: VERRINGERUNG DES C-UMSATZES BEI ZUNAHME DES CO_2 -ANTEILS IM REAKTOR-EINTRITTSGAS BEI DER METHANOLSYNTHESE (THERMODYNAMISCHES GLEICHGEWICHT)



Quelle : nach RIENSCHÉ et al. (1990)

Abb. 8: METHANOLAUSBEUTE UND WASSERBILDUNG BEI ZUNAHME DES CO_2 -ANTEILS IM REAKTOR-EINTRITTSGAS BEI DER METHANOLSYNTHESE (THERMODYNAMISCHES GLEICHGEWICHT)



Quelle : nach RIENSCHÉ et al. (1990)

Klier hat ein kinetisches Modell für die Methanolsynthese an einem Cu/Zn-Katalysator für verschiedene CO/CO₂-Verhältnisse im Synthesegas bzw. im Reaktoreintrittsgas angegeben. Cu chemisorbiert Wasserstoff und CuO chemisorbiert Kohlenmonoxid. Die Hydrierung von Kohlendioxid wird als relativ langsamer Schritt berücksichtigt. Andere Angaben in der Literatur zur Katalyse an technischen Cu/Zn-Katalysatoren im Bereich von 50 bis 140 bar machen deutlich, daß die Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff an der Oberfläche nichtdissoziativ über einen Adsorptionsschritt abläuft und dabei Methanol gebildet wird, während die geringen Kohlendioxidanteile im Reaktionsgas (2 - 4 Vol.%) lediglich dafür sorgen, daß ein bestimmtes Reduktionsgleichgewicht der beteiligten Elemente Cu/CuO und Zn/ZnO erhalten bleibt.

Bei der Verwendung anderer katalytischer Elemente wie Eisen, Nickel und Kobalt weiß man, daß die Reaktion an der katalytischen Oberfläche - an den aktiven Zentren (Kristalle der beteiligten Elemente) - über den Schritt der Dissoziation von Kohlenmonoxid läuft und damit auch die Möglichkeit bietet, höhere Alkohole und andere Nebenprodukte, z.B. auch Methan, zu bilden (siehe auch: Fischer-Tropsch-Synthese).

4.1.4 Synthesegaszusammensetzung

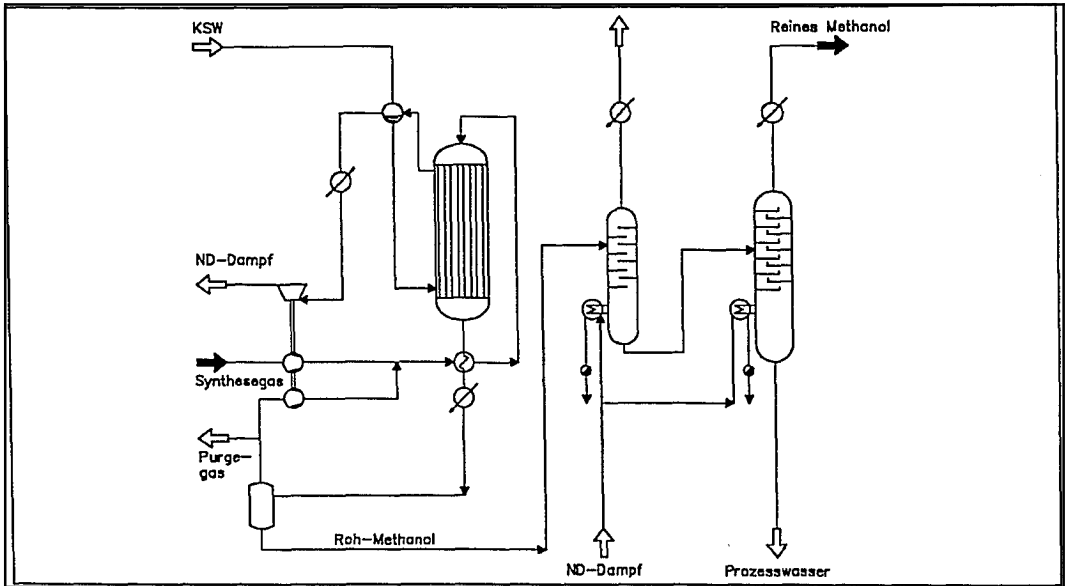
Die Synthesegaszusammensetzung hat einen großen Einfluß auf die Methanolsynthese. Dabei spielen die Edukte Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid mit ihren Anteilen H₂/CO und CO₂ und die inerten Gase Methan und Stickstoff aus der Kohlevergasung bzw. Erdgasreformierung eine besondere Rolle. Ein hoher Anteil an Inerten reduziert die Partialdrücke der Edukte im Kreislauf und damit den Kohlenstoffumsatz. Eine Anreicherung der Inerten im Kreislauf kann man dadurch reduzieren, daß Reaktionsgase nach der Kondensation der Produkte Wasserdampf und Methanoldampf in dem Maße die Anlage verlassen, wie eine Anreicherung der Inerten im Kreislauf vermieden werden muß. Über diese sogenannte Purgegasleitung wird zwar der Anteil der Inerten konstant gehalten, doch auf der anderen Seite verlassen auch Reaktionsgase, die somit zur weiteren Umwandlung in Methanol nicht mehr zur Verfügung stehen, die Anlage. In konventionellen Anlagen werden die Purgegase zu Heizzwecken genutzt.

Eine Verbesserung der Synthese läßt sich durch die Vergrößerung der Gasrückführung bei erhöhtem Kompressionsaufwand erzielen, weil dadurch Einfluß genommen wird auf das H₂/CO-Verhältnis am Reaktoreintritt und damit auf den thermodynamisch begründbaren höheren Kohlenstoffumsatz. Dies kann natürlich auch durch einen entsprechend höheren Wasserstoffanteil im Synthesegas zur Methanolanlage erzielt werden, zu berücksichtigen sind dann jedoch aber auch die größeren Wasserstoffverluste über die Purgegasleitung.

4.1.5 Methanolsynthese-Reaktoren

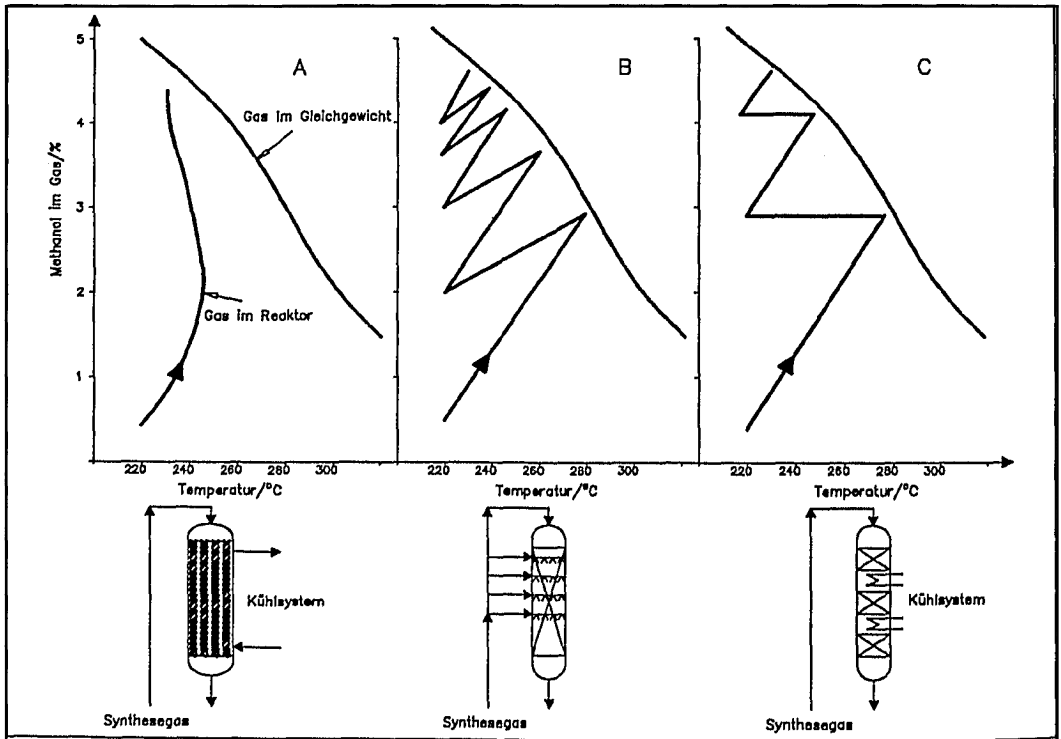
Die Synthesereaktoren für die konventionelle Niedertemperatur- bzw. Niederdrucksynthese sind heute für Produktionskapazitäten bis 3000 Tagestonnen Methanol ausgelegt. Diese Syntheseanlagen

Abb. 9: VERFAHREN DER METHANOLSYNTHESE



Quelle : nach LURGI (1989)

Abb. 10: METHANOLSYNTHESE-UMSATZPROFIL FÜR 3 REAKTORTYPEN



Quelle : nach SØGARD ANDERSEN (1989)

unterscheiden sich im wesentlichen im Aufbau des Reaktors und damit in der Art der Wärmeabfuhr aus dem katalytischen Festbett. Allen Verfahren gemeinsam ist der rückgeführte Gasstrom nach Kondensation der Reaktionsprodukte Methanol und Wasser und für die Reinmethanolherstellung eine nachgeschaltete Destillation, weil das Rohprodukt etwa 20 Gew.% Wasser enthält.

Die Abbildungen 9 und 10 zeigen den prinzipiellen Aufbau einer Methanolsyntheseanlage ohne die Darstellung einer Gaserzeugung in einer vorgeschalteten Reformierung und 3 verschiedene Konzepte für die Reaktionsführung und Wärmeabfuhr im Synthesereaktor; dabei wird zwischen dem LURGI-Verfahren mit dem Röhrenreaktor und einer Siedewasserkühlung bzw. Dampferzeugung im Druckbehälter außerhalb der mit Katalysator gefüllten Rohre (LURGI 1989), dem ICI-Verfahren mit einer direkten Kühlung des Reaktionssystems durch stufenweise Zugabe von kaltem Synthesegas in das Katalysatorfestbett und dem ICI-Verfahren mit stufenweiser indirekter Zwischenkühlung innerhalb des Katalysatorfestbetts (KORCHNAK 1988, H. TOPSOE) unterschieden. Fortschrittliche Verfahren sind heute in der Entwicklung, bei denen in Kompaktreaktoren die Synthesegaserwärmung innerhalb des Druckbehälters erfolgt (KORCHNAK 1988, MAKIHARA et al. 1987).

4.2 Neuartige Methanolerzeugungsverfahren

Bei den oben beschriebenen konventionellen Methanolerzeugungsverfahren findet die Synthese in der Gasphase statt. Neuartige Verfahrensentwicklungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Synthese in der Flüssigphase abläuft oder die Produkte Wasser und Methanol im Reaktor kondensiert werden. Beide Varianten weisen bei einmaligem Durchlauf des Synthesegases durch den Reaktor einen Kohlenstoffumsatz von 90% und mehr auf, so daß auf eine Kreislaufführung des nicht umgesetzten Synthesegases verzichtet werden kann.

4.2.1 Flüssigphasensynthese

BAUER (1991) zeigt in seinem Vergleich der heute bekannten Verfahren, die nach dem Prinzip der Flüssigphasensynthese arbeiten, die wesentlichen Unterschiede auf und verweist insbesondere auf die Verfahren des BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY - BNL (O'HARE et al. 1986) und der NORWEGISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE TRONDHEIM (ONSAGER 1985); BAUER selbst erstellte eine exergoökonomische Analyse des Verfahrens nach ONSAGER, die in Kapitel 4.5.6 als Teil unserer eigenen Arbeiten vorgestellt wird.

Bei der Flüssigphasensynthese kann der Reaktor isotherm betrieben werden; durch die Verwendung kleiner Katalysatorpartikel und der damit gegenüber konventionellen Synthesekatalysatoren deutlich vergrößerten aktiven Oberfläche pro Volumeneinheit kann die Arbeitstemperatur bei hoher Aktivität des Katalysators auf ca. 100 °C abgesenkt werden, was thermodynamisch im Sinne einer hohen Methanolbildungsrate von Vorteil ist. Die Reaktionswärme wird von der Flüssigphase aufgenommen und außerhalb des Reaktors an einen Kühlkreislauf abgegeben. Dieser ex-

terne Kreislauf ermöglicht auch den einfachen Austausch des in der Flüssigphase suspendierten Katalysators.

4.2.2 Synthese mit in-situ-Produktabtrennung

Der andere ebenfalls neuartige, von HANSEN und JOENSEN (1990) vorgestellte Prozess der H. Topsoe A/S läßt sich dadurch beschreiben, daß das Synthesegas in einem Festbett (Katalysator: MK 101) unter Kondensation der Reaktionsprodukte Wasser und Methanol im Festbett bei einer Austrittstemperatur von 200 °C und einem Druck von 93 bar derart umgesetzt wird, daß etwa 93% des CO und CO₂ im Synthesegas (ca. 2% CO₂, 25% CO und 58% H₂: SZ=2,1) zu Methanol umgesetzt werden. Die spezifische Ausbeute von 0,41 kg Methanol pro kg Katalysator und Stunde ist nur etwas niedriger als bei der konventionellen Synthese, wobei auf eine Kreislaufführung des nichtumgesetzten Synthesegases wegen des hohen C-Umsatzes verzichtet werden kann. Die Kondensation der Produkte verschiebt im Festbett die thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen derart, daß bei einer Austrittstemperatur von etwa 200 °C ein C-Umsatz erreicht werden kann, der im konventionellen Verfahren für ein beinahe stöchiometrisches Gas mit SZ=2,1 und bei 100 bar erst bei 150 °C erreichbar ist. H. TOPSOE A/S führte zufriedenstellende Katalysatortests über 5 Monate durch und empfiehlt nun die Extrapolation der vorliegenden Erfahrungen auf größere Anlageneinheiten.

4.3 Methanol-Erzeugung auf der Basis von CO₂ und H₂

Eine Methanol-Erzeugung auf der Basis von CO₂ und H₂ sollte vom Konzept her so ausgelegt werden, daß fossile Energieträger nicht direkt verbraucht werden. Dies erfordert zum einen die Darstellung von CO₂ aus technischen Gasen wie Rauchgasen und Abgasen der Kalk- und Zementindustrie mit hohen CO₂-Partialdrücken und zum anderen die Darstellung von Wasserstoff aus der Elektrolyse unter Einsatz von nicht fossilen Energieträgern. In CLEAN FUELS REPORT (SINOR 1990) wurde über einen Verfahrensvorschlag der amerikanischen Firma Perry Energy Systems berichtet, bei dem Wasser für die Wasserstoffdarstellung via Elektrolyse aus Seewasser durch Umkehrosmose, Kohlendioxid aus verschiedenen Quellen und Energie auf der Basis erneuerbarer Energiequellen dazu dienen, die beiden Komponenten CO₂ und H₂ als Synthesegas für die Methanolsynthese herzustellen (SINOR 1990). Das dann zu einem flüssigen synthetischen Energieträger Methanol durch modifizierte Verfahrenstechnik hydrierte CO₂ wird somit dem CO₂-Kreislauf in der Atmosphäre entzogen, d.h. es trägt nicht zur CO₂-Anreicherung in der Atmosphäre bei, obwohl bei der Verbrennung dieses CO₂ wieder freigesetzt wird.

Der Beitrag und die Bedeutung eines solchen Verfahrens zur Erzeugung synthetischer Energieträger ist heute noch nicht abschätzbar, weil die Umlegung von durch Umweltschäden verursachten sogenannten externen Kosten, wie sie sich durch konventionelle Endenergieträger ergeben, auf die entsprechenden Verursacher noch nicht erfolgt. Dennoch gibt es schon heute Entwicklungen zum Gesamtverfahren und Untersuchungen zur CO₂-Hydrierung, wie sie mit Bezug auf die Herstellung von Methanol aus

CO₂ und H₂ in Kapitel 4.5.3 durch eigene Arbeiten der KFA belegt werden sollen.

4.4 Alkoholgemisch-Erzeugungsverfahren

Über die Möglichkeiten des Einsatzes von Alkoholgemischen und die jeweiligen Vorteile gegenüber reinem Methanol bzw. anderen Kraftstoffen wird ausführlich in Kapitel 2 und in den Anhängen B und C berichtet, so daß hier nur auf die Herstellungsverfahren eingegangen werden soll.

Primärenergieträger für die Alkoholsynthese können Kohle und Erdgas sein. Über Vergasungs-, Hydrierungs- bzw. Reformierungsprozesse wird ein Synthesegas mit CO, CO₂ und H₂ als Reaktanden neben CH₄ und N₂ als Inertgase für die Alkoholsynthese erzeugt. Die konventionellen Niedertemperatur-/Niederdruck-Methanolsynthesen (z.B. LURGI, ICI) basieren auf einer Katalyse, bei der Kupfer auf Zinkoxid/Aluminiumoxid aufgebracht ist. Modifikationen dieser Katalysatoren führten im Fall der Entwicklung von LURGI/Süd-Chemie (LURGI 1987) zu Syntheseprodukten, die je nach Verfahrensbedingungen mehr oder weniger höhere Alkohole enthielten. Über diesbezügliche Arbeiten in der KFA in Zusammenarbeit mit der LURGI GmbH wird in Kapitel 4.5.2 ausführlich berichtet. Eine weitere Entwicklung, bei der Katalysatoren auf der Basis von Kobalt benutzt wurden, wie sie auch für die Fischer-Tropsch-Synthese eingesetzt werden, führte zu einem Verfahren, das vom L'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROL (COURTY 1986) entwickelt wurde. Dieses Verfahren weist gegenüber dem obengenannten Verfahren den Unterschied auf, daß bei den höheren Alkoholen die Bildung von Ethanol stark bevorzugt wird und eine verstärkte unerwünschte Methanbildung möglich ist. In zwei EG-Projekten hat sich die KFA zusammen mit verschiedenen europäischen Partnern mit diesem Katalysatorsystem auf Kobalt-Basis auseinandergesetzt; eigene Arbeiten für eines dieser EG-Projekte werden in Kapitel 4.5.1 ausführlich dargestellt.

Tab. 5: Verfahrensparameter der Alkoholgemischsynthese
Quelle: nach COURTY (1986), HÖHLEIN et al. (1991),
KÖNIG (1985) und SNAMPROGETTI (o.J.)

VERFAHREN	KATALYSATOR-BASIS ELEMENTE	SYNTHESEGAS H ₂ / CO	T-BEREICH °C	P-BEREICH bar	C ₂ +OH Gew. %
LURGI	Cu/Zn	< 1	250-300	50-100	30-40
IFP	Cu/Co/Zn	1 - 2	270-320	60-100	35-45
SNAM	Zn/Cr	ca 1,9	340	150	30

In beiden Verfahren wird in der Synthese u. a. auch CO₂ produziert, das aus dem Kreislaufgas abgetrennt und vor die Synthesegaserzeugung zurückgeführt wird; um die Wasserproduktion in der Synthese zur Vereinfachung der nachfolgenden Produktaufbereitung niedrig zu halten, wird der CO₂-Anteil im Synthesegas

vor der Synthese auf niedrige Werte um 1 bis 2 Vol.% eingestellt. Tabelle 5 zeigt wesentliche Unterschiede verschiedener Verfahren auf.

Das LURGI-Verfahren wurde in einer Pilotanlage in Jülich untersucht - siehe Kapitel 4.5.2 - und soll auf dem amerikanischen Markt zur Benzinblend-Produktion eingesetzt werden; ein entsprechender "Waiver" zur Markteinführung wurde erteilt. Das IFP-Verfahren wurde zusammen mit einer japanischen Firma in Japan in einer Pilotanlage getestet. Ein weiteres Verfahren von H.Topsoe A/S und SNAMPROGETTI zur Alkoholgemischsynthese, das sogenannte MAS-Verfahren, wurde in Italien in einer so großen Anlage getestet, daß das Produkt an verschiedenen Tankstellen in Italien als Benzinblend und Oktanbooster angeboten werden konnte.

Über die Kostensituation findet man in der Literatur nur unzureichende Angaben. So wie sich der Markt heute mit verstärkter Nachfrage nach Boostern für bleifreies Benzin darstellt, muß die oben dargestellte Möglichkeit des Alkoholgemischangebots mit den anderen in Anhang B erläuterten Möglichkeiten verglichen und für den lokalen Markt mit der jeweiligen individuellen Energieversorgungsstruktur betrachtet werden.

Je nach Verfahren können unterschiedliche Energieträger für die Synthesegaserzeugung eingesetzt werden. So beschreibt zum Beispiel SUPP (HÖHLEIN et al. 1991), daß für die Alkoholgemischsynthese nach LURGI auch Kohle und Deponiegas geeignet sind, weil das daraus erzeugte Synthesegas ein niedriges H_2/CO -Verhältnis aufweist, was für das LURGI-Verfahren gerade von Vorteil ist; auf der Basis von Kohle können somit thermische Wirkungsgrade für den Gesamtprozeß einschließlich Synthesegaserzeugung, Alkoholsynthese und Produktaufbereitung bis 55% erreicht werden, wobei auf der Basis von Erdgas mit 58% ein nicht sehr viel höherer Wirkungsgrad erreicht wird.

4.5 Arbeiten in Jülich zur Alkoholherstellung

Die Arbeiten in der KFA Jülich zum Forschungs- und Entwicklungsprogramm "Energiealkohole" - Methanol und Alkoholgemische - lassen sich unterteilen in Laborarbeiten, Arbeiten in der Pilotanlage und Verfahrensanalysen. Im Mittelpunkt standen zunächst Laborarbeiten zur Alkoholgemischsynthese, die in Zusammenarbeit mit verschiedenen Partnern in Europa im Rahmen von 2 EG-Projekten, mit Katalysatorfirmen und mit der Firma LURGI durchgeführt werden konnten. Die Alkoholgemische dienten einerseits Tests für Benzin-Blends und andererseits Tests für Substitutionskraftstoffe in Dieselmotoren, wie sie bei Professor Pischinger an der RWTH Aachen im Auftrage der KFA Jülich durchgeführt wurden.

Daneben standen Grundlagenuntersuchungen im Labor zu neuartigen Methanolsynthesen auf der Basis der Kohlendioxidhydrierung und der partiellen Oxidation von Methan. Für die Methanolsynthese auf der Basis CO_2 -reicher Synthesegase und für die Alkoholgemischsynthese nach dem OCTAMIX-Verfahren wurden zusammen mit LURGI Untersuchungen in der Pilotanlage, bestehend aus Synthe-

segaserzeugungsanlage, Gaswäsche und Syntheseanlage, durchgeführt. Begleitet wurden die Arbeiten von entsprechenden Verfahrensanalysen, insbesondere mit Bezug auf eine fortschrittliche Flüssigphasensynthese nach ONSAGER, sowie von Analysen der gesamten Energieumwandlungsketten mit Methanol als Energieträger im Hinblick auf Umweltaspekte.

4.5.1 Laborarbeiten zur Alkoholgemischsynthese (Cu/Co-Katalysatoren, EG-Projekte)

Der Cu/Co-Katalysator beruht auf einem IFP-Patent (COURTY 1986) und wurde im Rahmen von 2 EG-Projekten weiterentwickelt und von der KFA Jülich getestet (VON DER DECKEN et al. 1990; VON DER DECKEN/HÖHLEIN 1990). Bei diesem Katalysator wirken Kupfer und Kobalt als Hauptkomponenten und Aluminiumoxid und Zinkoxid als Trägermaterialien. In der Literatur wird davon ausgegangen, daß Kupfer für die nicht-dissoziative, molekulare Anlagerung und Kobalt für die dissoziative Anlagerung der CO-Moleküle verantwortlich ist. Dementsprechend sollen durch weitere H₂-Anlagerung am Kupfer Methanol, am Kobalt Methan und an Kupfer/Kobalt-Legierungen höhere Alkohole gebildet werden. Hierbei handelt es sich um eine vereinfachende Darstellung eines sehr komplexen Mechanismus.

In einem der EG-Projekte (EN3V-0040-D(B)) arbeiteten die Universitäten Delft (Nl), Twente (Nl), Braunschweig und die KFA Jülich mit dem Ziel zusammen, Cu/Zn- und Cu/Co-Katalysatoren für die Alkoholgemischsynthese zu entwickeln und zu untersuchen. Dabei konzentrierte sich die KFA auf die Cu/Co-Katalysatorlinie (MAUSBECK 1990b) und untersuchte in Labor-Differentialapparaturen BERTY-Reaktor und "Differential Scanning Calorimeter" (DSC) bei der entsprechenden Analytik (HILDEBRAND 1988) die in Delft entwickelten Katalysatoren.

Zielsetzung für die Bildung von Alkoholgemischen mit hoher Selektivität für höhere Alkohole bei weitestgehender Vermeidung des unerwünschten Nebenproduktes Methan ist es daher, durch Optimierung der Herstellung, der Kalzinierung, der Reduktions- und der Reaktionsbedingungen eine disperse Verteilung des Kobalts im Kupfer, also die Bildung von Kupfer/Kobalt-Legierungen zu erreichen und im Prozeß zu erhalten. Im Sinne der oben definierten Zielsetzung kann der Katalysator durch eine Dotierung mit Kalium optimiert werden.

In der KFA Jülich wurden umfangreiche Experimente in differentiell messenden Reaktoren (BERTY, DSC) durchgeführt. So konnten die für die o.g. Zielsetzung optimalen Reduktions- und Reaktionsbedingungen unter differentiellen Bedingungen bestimmt werden (MAUSBECK 1990b), welche in der folgenden Tabelle im Vergleich zu ebenfalls unter differentiellen Bedingungen ermittelten Ergebnissen an dotierten Cu/Zn/Al-Katalysatoren, wie sie im obengenannten Projekt an den Universitäten Braunschweig und Twente entwickelt und getestet wurden, dargestellt werden sollen (SCHOLTEN et al. 1990).

Tab. 6: Vergleich der Laborergebnisse zur Alkoholgemischsynthese im EG-Projekt (EN3V-0040-D(B))
Quelle: nach VON DER DECKEN et al. (1990)

Katalysator	Cu/Co/Zn-Al	Cu/Zn/Al
Reduktions-Temperatur	500 °C	250 °C
Reaktionsbedingungen	T = 280 - 300 °C p > 50 bar H ₂ /CO = 2 - 2.5 Y _{CO2} = 1 - 2.5 %	T = 280 °C p = 50-100 bar H ₂ /CO = 0.4-0.8 Y _{CO2} = 0 - 2.5 %
Aktivität	relativ niedrig (0.1g/g h)	eine Größenordnung höher (1 g/g h)
Anteil der höheren Alkohole im flüssigen Alkohol-Produkt	hoch; Anteile bis zu 20 Gew.% sind erreichbar	niedriger; Anteile bis zu 10 Gew. % sind erreichbar
Unerwünschte Neben-Produkte	Methan Wasser, (CO ₂) Selektivitäten für Methan : ca. 15 %	CO ₂ , (Wasser)
Stabilität	unzureichend 4000h Betriebs- erfahrungen	keine Lang- zeittests

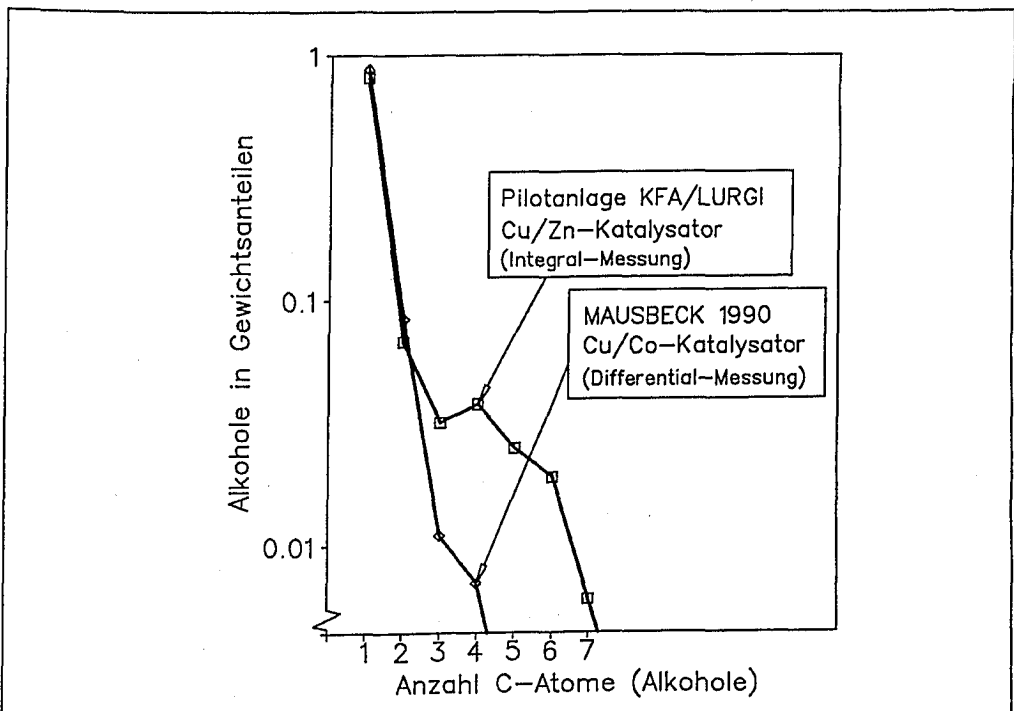
Die Verteilung der Alkohole nach Schulz-Flory kann Abbildung 11 entnommen werden. In dieser Abbildung ist die Alkoholverteilung des in der Pilotanlage (siehe 4.5.2) eingesetzten Cu/Zn-Katalysators entsprechend den Messungen in der Pilotanlage (KFA/LURGI) und des in dem EG-Projekt der KFA zusammen mit der Universität Delft entwickelten Cu/Co-Katalysators (differentielle Labormessung nach MAÜSBECK (1990b)) dargestellt. Bei den Cu/Zn-Katalysatoren ist eine höhere Wachstumswahrscheinlichkeit für die Alkohole (und damit ein höherer Anteil von höheren Alkoholen mit großer Anzahl von C-Atomen) und ein höherer Anteil von Iso-Butanol und somit höherem Anteil von C₄-Alkoholen als beim Cu/Co-Katalysator festzustellen.

4.5.2 Labor- und Pilotversuche zur Alkoholgemischsynthese (Cu/Zn-Katalysatoren, Zusammenarbeit mit LURGI)

Im Mai 1990 wurde im Institut für Energieverfahrenstechnik des Forschungszentrums Jülich GmbH in Zusammenarbeit mit der Firma

LURGI GmbH das LURGI-OCTAMIX-Verfahren in einer Pilotanlage untersucht (HÖHLEIN et al. 1991). Nach Vorversuchen (1989/90) wurden im Versuchsbetrieb vom 2.5. - 17.5.1990 die drei von der LURGI erbauten Pilotanlagen für die Synthesegasherstellung (EVA I), die Kohlendioxidwäsche und die Alkoholsynthese zusammengeschaltet (Abb. 12 und 13). Für die Simulation der unterschiedlichen Synthesegase für die Alkoholsynthesen stand die heliumbeheizte Anlage zur Reformierung von Methan mit H_2O und CO_2 mit einer Rohsynthesegaskapazität von 200 - 700 Nm^3/h zur Verfügung (Baujahr 1972). Der Einsatz eines heliumbeheizten Reaktionsrohres für das heterogen katalysierte Reaktionssystem der Reformierung unter Wärmeeinkopplung läßt vom Prinzip her auch die Einkopplung nuklear (Hochtemperaturreaktor) erzeugter Wärme in chemische Reaktionsprozesse zu. Die Konditionierung der Synthesegase und der Kreislaufgase innerhalb der Alkoholsynthese erfolgt durch eine CO_2 -Wäsche mit Methanol oder Alkoholgemischen als Waschmittel (Baujahr 1988). Die Reaktionsrohre der konventionellen Syntheseanlage (Baujahr 1986), nach dem LURGI-Prinzip mit einer Siedewasserkühlung, waren mit 400 kg Katalysator der Firma SÜD-CHEMIE (modifizierter Cu/ZnO -Katalysator) gefüllt. Der Versuchsbetrieb war darauf ausgerichtet, Alkoholgemische nach dem OCTAMIX-Verfahren (LURGI 1987) für den Einsatz als Benzinblendkomponente herzustellen.

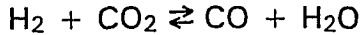
Abb. 11: ALKOHOLVERTEILUNG FÜR VERSCHIEDENE KATALYSATOREN UND UNTERSUCHUNGEN (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



Quelle : nach HÖHLEIN et al. (1990b)



Mit der Variation des H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas, der Temperatur und des Druckes im Reaktor und der Gasrückführung kann man u.a. auf das oben dargestellten Reaktionssystem und die Produktzusammensetzung Einfluß nehmen. Methan als Nebenprodukt kann aus katalytischen Gründen in diesem Verfahren niedrig gehalten werden. Über die homogene Wassergasreaktion



kann nur dann die unerwünschte Wasserbildung in der Synthese niedrig ($< 0,5\%$) gehalten werden, wenn der CO_2 -Partialdruck vor der Synthese gering ist ($< 2 \text{ Vol.}\%$) und so entstehendes Wasser unter CO -Verbrauch zu CO_2 und H_2 reagiert. Hohe Wassergehalte im Produkt würden (wegen azeotroper Gemische) eine schwierige Destillation zur Folge haben; Wassergehalte kleiner 1000 ppm sind verträglich bei direkter Verwendung des Produktes als Blendkomponente im Benzin.

In einem der Versuchsläufe wurde am 15.5.1990 der Synthesekreislauf im Verfahren nach Abbildung 14 mit 290 Nm³/h Synthesegas (32 Vol.% CO , 32 Vol.% CO_2 und 30 Vol.% H_2 neben CH_4 und N_2) bei einem Druck von 15 bar beschickt. Durch Gasrückführung innerhalb der Synthese, eine CO_2 -Gaswäsche und einen mehrstufigen Kompressor gelangte ein Synthesegas mit einem H_2/CO -Molverhältnis von etwa 0,5 bei 1,4 Vol.% CO_2 und einem Druck von 103 bar auf den Katalysator. Die Temperaturunterschiede im Katalysatorbett betrugen bei einem Niveau von etwa 280 °C etwa 10 °C. Bei dieser quasiisothermen Betriebsweise wurden in der Anlage 263 kg/m³/h Produkt einer Qualität mit 79 Gew.% Methanol, etwa 16 Gew.% C_2 - bis C_9 - Alkoholen und 0,3 Gew.% Wasser hergestellt. Von den Molen Kohlenmonoxid, die den Reaktor erreichten, wurden 16% umgesetzt, davon 19% in CO_2 und 80% in sauerstoffhaltige Komponenten. Die längs der Reaktionsrohre durchgeführten Produktanalysen zeigten auf, daß sich nach der Hälfte der Reaktionsstrecke die Produktzusammensetzung nicht mehr änderte, so daß die hier aufgezeigte Katalysatorbelastung durchaus noch vergrößert werden kann. Die Pilotanlage wurde bei unterschiedlichen Katalysatorbelastungen und Kreislaufverhältnissen betrieben. In allen Fällen betrug der Umsatz des in die Anlage eintretenden Wasserstoffs und Kohlenmonoxids mehr als 90% bei einer Raum/Zeit-Ausbeute von 180 - 270 kg Produkt/m³/h. Als Waschmittel für die notwendige CO_2 -Wäsche wurde das Produkt selbst eingesetzt. Die Abtrennung der leichtsiedenden Komponenten des Produktes innerhalb der einstufigen Synthese (siehe Abb. 15) konnte aus apparativen Gründen nicht umfassend demonstriert werden.

Bei den Laborversuchen (BERTY-Reaktor) in der KFA mit einem ZnO -Katalysator, wie er in den o.g. Pilotanlagenversuchen benutzt wurde, war neben den verfahrenstechnischen Parametern wie Druck, Temperatur, H_2/CO -Verhältnis und CO_2 -Gehalt im Synthesetoreintritt ein wichtiger Parameter (FINK 1988).

Abb. 12: ANLAGE ZUR SYNTHESE VON ENERGIEALKOHOLEN
(4 t/d) AUF DER BASIS VON SYNTHESSEGAS (600 Nm³/h)
AUS EINER CH₄-H₂O-CO₂-REFORMIERUNG MIT NACH-
GESCHALTETER GASAUFBEREITUNG (CO₂-WÄSCHE)
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)

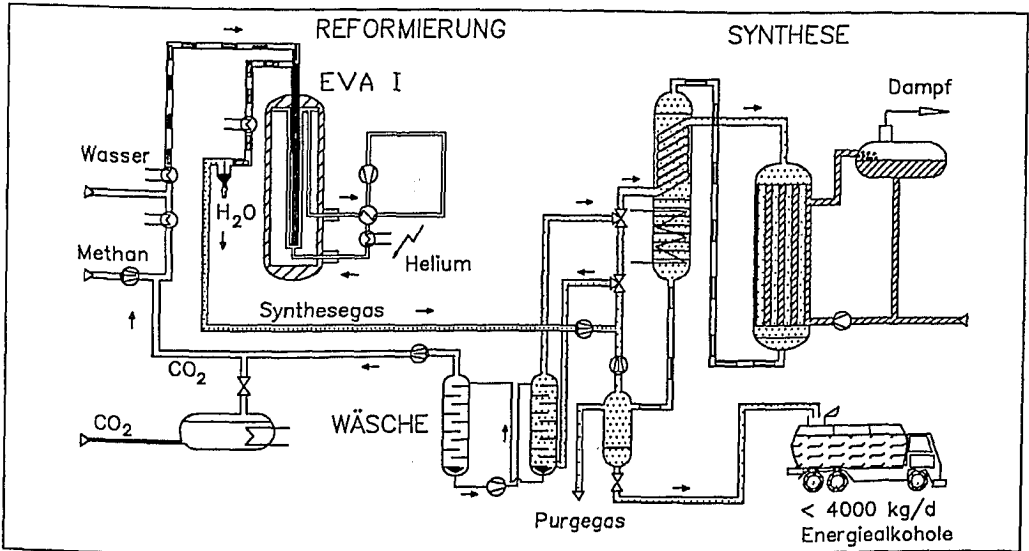


Abb. 13: ENERGIEALKOHOLSYNTHESE-PILOTANLAGE
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)

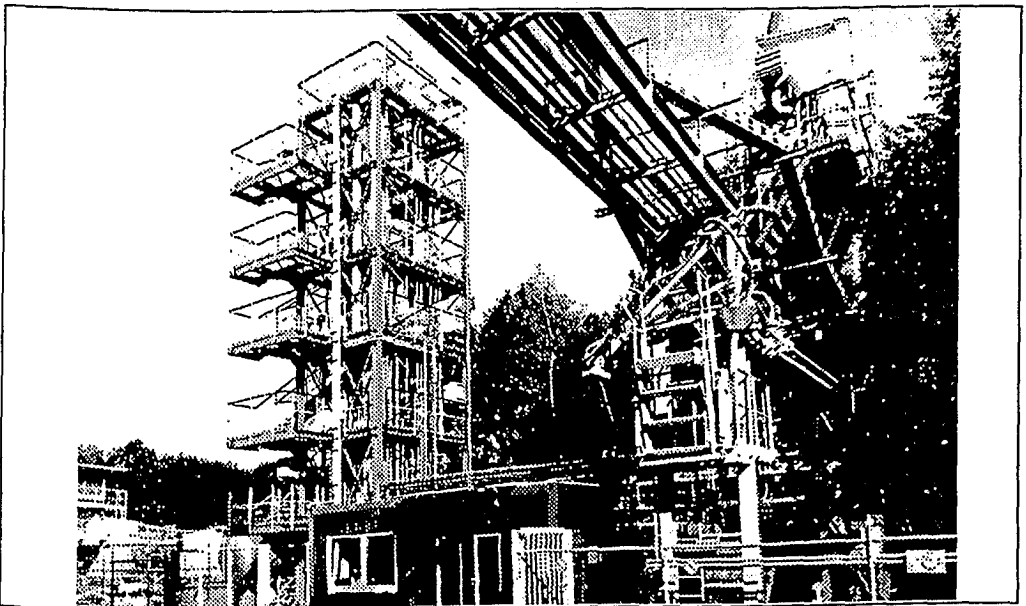
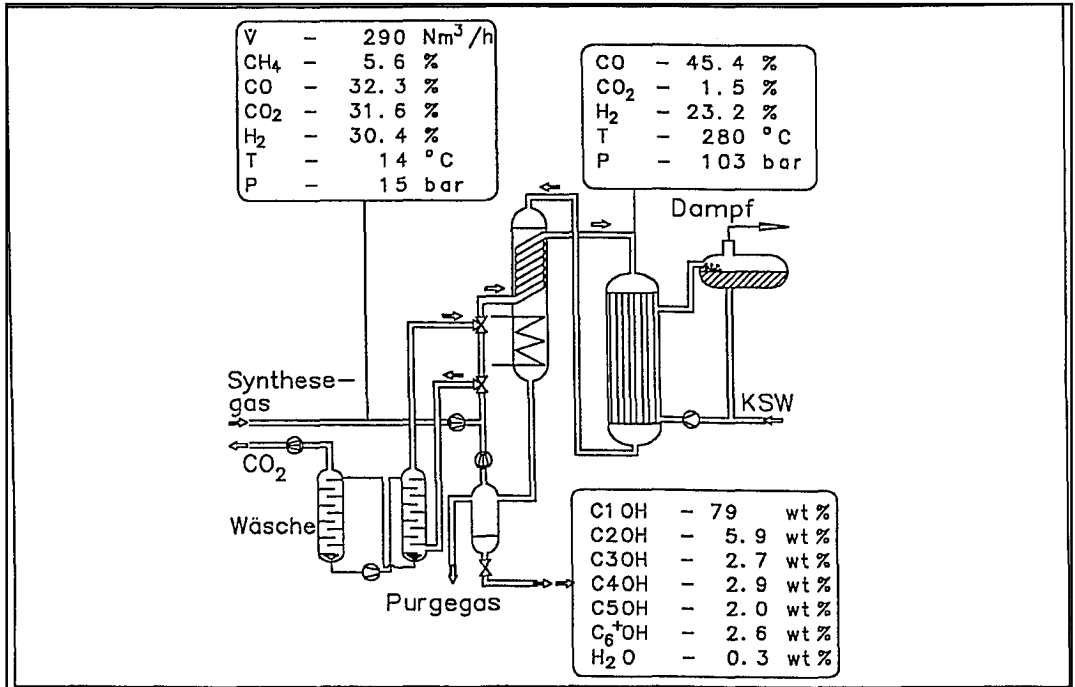


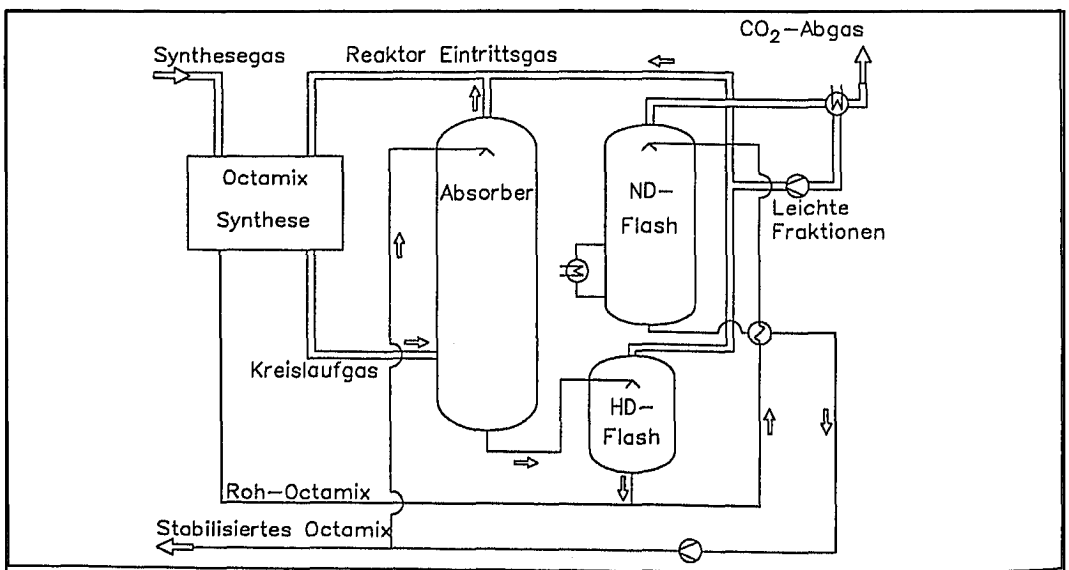
Photo : FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH

**Abb. 14: PILOTANLAGE ZUR ALKOHOLGEMISCHSYNTHESE
VERSUCHSBETRIEB : MAI 1990 - JÜLICH
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)**



Quelle : nach HÖHLEIN et al. (1990b)

Abb. 15: OCTAMIX-PROZESS (LURGI)



Quelle : nach HÖHLEIN et al. (1991)

In der folgenden Tabelle 7 sind die Bildungsgeschwindigkeiten für Methanol und Ethanol aus den differentiellen BERTY-Versuchen und dem integralen Pilotanlagenversuch vom 15.5.1990 miteinander verglichen. In einem integralen Reaktor nähert sich der Methanolgehalt bei fortschreitender Reaktion längs des Reaktors einem Gleichgewichtsgehalt, der von den verfahrenstechnischen Parametern abhängt. Fink hat in seinen Versuchen das Reaktionssystem im BERTY-Reaktor mit Methanol in der Weise beaufschlagt, daß er unterschiedliche Methanolgehalte und damit unterschiedliche Annäherungen an das thermodynamische Gleichgewicht simuliert hat. Das Ergebnis bestand darin, daß die Methanol-Bildungsgeschwindigkeit mit zunehmendem Methanolgehalt abnahm, während die Bildungsgeschwindigkeiten der anderen Alkohole unabhängig davon annähernd konstant blieben.

Tab. 7: Vergleich von Meßergebnissen zur Kinetik der Alkoholgemischsynthese an Cu/Zn-Katalysatoren
Quelle: nach HÖHLEIN et al. (1991)

	Bildungs- geschw. g/gxh	Druck bar	Temp. °C	H ₂ /CO -	MeOH Vol%
MeOH-Pilot	0,18	100	280	0,5 bis 0,4	4 bis 10
MeOH-BERTY	1,28	60	280	0,8	2
	0,48	60	280	0,8	10
	0,35	50	280	0,4	2
	<0,32	50	280	0,4	6
	0,32	50	280	0,5	3
EtOH-Pilot	0,009	100	280	0,5 bis 0,4	4 bis 10
EtOH-BERTY	0,009	50	280	0,4	2 bis 4

Mit den vorliegenden Ergebnissen kann man aufzeigen, daß die technische Durchführbarkeit der Alkoholgemischherstellung für den Blend/Booster-Einsatz nach dem OCTAMIX-Verfahren gegeben ist. Da für das niedrige molare H₂/CO-Verhältnis am Reaktoreingang die Synthesegasherstellung durch Methanreformierung mit CO₂ und H₂O erfolgen muß (Pilottest: CH₄:CO₂:H₂O = 1:1,6:2,3 in Nm³/h), bietet dieser Prozeß die Möglichkeit, Fremd-Kohlendioxid neben dem im Prozeß zurückgewonnenen Kohlendioxid (CO₂-Produktion in der Synthese) für die Reformierung zu nutzen (Pilottest: 77% Fremd-CO₂ und 23% rückgeführtes CO₂) oder auch Deponiegase mit einem hohen Anteil von Kohlendioxid neben Methan nach einem entsprechenden Gasreinigungsschritt für die Alkoholgemischherstellung einzusetzen.

4.5.3 Laborarbeiten zur Synthese von Methanol aus CO₂ + H₂

Die Laborarbeiten wurden mit einem Kreislaufreaktor (BERTY) und Cu/ZnO- bzw. Cu/ZrO₂-Katalysatoren mit einer differentiellen Meßmethode durchgeführt (HÖLTJE 1991). Dabei standen die Beeinflussung der CO₂-Hydrierung durch die Parameter der Verfahrenstechnik und Alterungsphänomene der Katalysatoren im Vordergrund. Aus den Gleichgewichtsbetrachtungen geht hervor, daß bei

einem molaren Verhältnis von $\text{H}_2/\text{CO}_2=4/1$, einem Druck von 100 bar und einer Temperatur von 200 °C im Produktgas Methanol und Wasserdampf zu gleichen Teilen mit je 15 Mol% enthalten sind und Kohlenmonoxid als Nebenprodukt keine Rolle spielt. Mit abnehmendem Druck und zunehmender Temperatur vergrößert sich im Gleichgewicht der Anteil von Kohlenmonoxid als unerwünschtem Nebenprodukt.

Im Experiment zeigte sich am Cu/ZnO-Katalysator für $\text{H}_2/\text{CO}_2=4/1$ bei 200 °C und 100 bar, daß die Methanolbildung deutlich vom Wasserdampfpartialdruck im System abhängt: Bei 1,5 Mol% H_2O -Dampf im Produkt betrug die Methanolbildung 0,23 g/g/h; sie konnte bei Absenkung des H_2O -Anteiles auf 0,5 Mol% um den Faktor 3 bzw. durch die Anhebung der Temperatur auf 240 °C bei einem H_2O -Anteil von 1,5 Mol% um den Faktor 5 gesteigert werden, wobei im letztgenannten Fall die unerwünschte CO-Bildung jedoch schon fast halb so groß war wie die Methanolbildung (Abb. 16). Da im integralen Reaktor Wasserdampfpartialdrücke bei einem Gesamtdruck von 100 bar in der Größenordnung von 10 bis 15 bar zu erwarten sind, kommt der Beeinflussung der Methanolbildungsgeschwindigkeit durch den Wasserdampfpartialdruck eine besondere Rolle zu. Für den Cu/ZrO₂-Katalysator wurde bei einem insgesamt niedrigeren Aktivitätsniveau eine geringere Abhängigkeit der Methanolbildungsgeschwindigkeit vom Wasserdampfpartialdruck festgestellt.

Zusammenfassend kann bei unserem Stand der Untersuchungen folgendes gesagt werden: Die oben für das System $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ aufgezeigten Methanolbildungsgeschwindigkeiten (bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken) haben dieselbe Größenordnung im Vergleich zur konventionellen Methanolsynthese (1 g/g h), wurden jedoch nur differentiell und nicht integral (also nicht bis in die Nähe des Gleichgewichts mit höheren Wasserdampfpartialdrücken) ermittelt; ihre Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck ist unbefriedigend, und die Langzeitstabilität erweist sich als unzureichend. Als Ergebnis ist festzuhalten, daß hier die Arbeiten auch mit einem neuartigen Katalysatorkonzept nach einer Empfehlung von Höltje auf der Basis von Zirkoniumoxid und Kupfer weitergeführt werden sollten (HÖLTJE 1991).

4.5.4 Laborarbeiten zur partiellen Oxidation von Methan zu Methanol

Methanol wird konventionell in einer heterogen katalysierten Synthese auf der Basis von CO, H_2 und CO_2 (Synthesegas) erzeugt, wobei das Synthesegas im Verfahren der Erdgasreformierung dargestellt wird. Diese beiden Verfahrensschritte können zusammengekommen mit einem thermischen Wirkungsgrad von etwa 70% - bei einem theoretisch erreichbaren Wirkungsgrad von 80% - realisiert werden (Kapitel 4.1).

Eine reizvolle Aufgabe besteht darin, Methan in der Weise partiell katalytisch oder nichtkatalytisch zu oxidieren, daß die Reaktion selektiv überwiegend zum Methanol geführt werden kann, ohne daß auf der Oxidationskette andere Zwischenprodukte wie CHOH , CH_3OOH , CO und CO_2 vorherrschen. In der Tat wird seit Jahren die Kinetik der Methanoxidation an verschiedenen Institu-

tionen untersucht, wobei Modellierungsversuche für Verbrennungsvorgänge des Systems Methan/Luft im Vordergrund stehen. WILMS (1990) betrachtet die Reaktionskinetik der Methanoxidation mit allen Zwischenreaktionen, erläutert die Thermodynamik des betrachteten Systems und beschreibt die in der Literatur dargestellten Ergebnisse zur partiellen Oxidation von Methan zu Methanol.

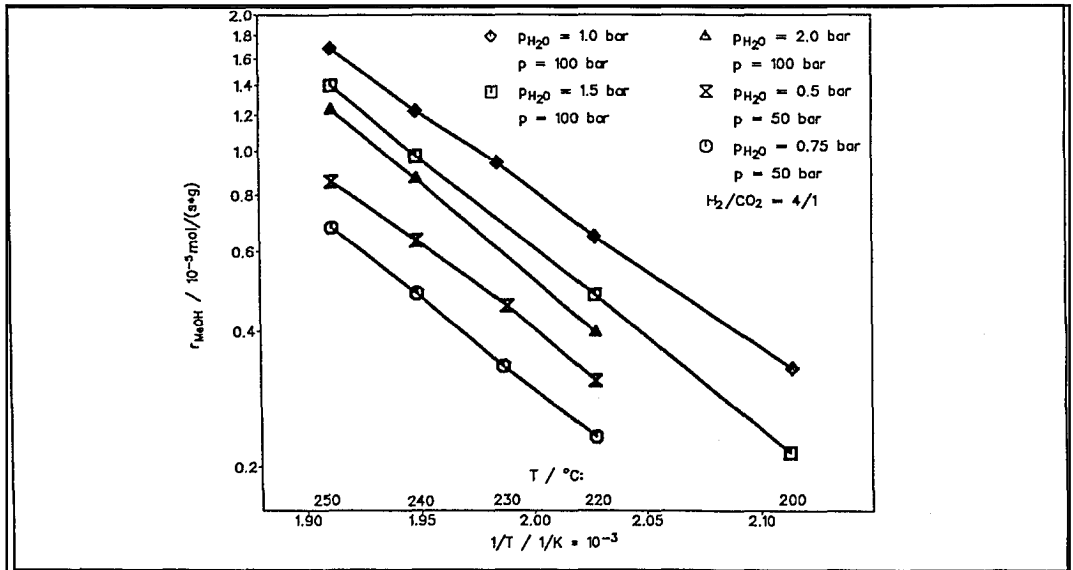
Bei diesem Literaturstudium stellte sich heraus, daß sich keine der Arbeiten mit dem Problem der gezielten Abkühlung des Produktgasstromes näher auseinandersetzt. Da aber im beschriebenen System die Bildung der Oxidationsprodukte Wasserdampf und Kohlendioxid verhindert werden muß, um das Zwischenprodukt der Oxidationskette - Methanol - zu erhalten, schlug WILMS eine Methode zur kinetischen Kontrolle des Reaktionssystems vor. Dabei war die Reaktionszone unmittelbar vor einer Lavaldüse angeordnet, um auf diesem Weg hohe Abkühlgeschwindigkeiten im Produktgas zu erzielen.

Bei ersten Experimenten mit der in der KFA Jülich erbauten Versuchseinrichtung traten im Reaktionssystem Probleme mit Bezug auf die Rußbildung auf. Diese konnten erst durch eine Zudosierung von Wasserdampf unterdrückt werden. Weiterführende Experimente wurden im folgenden Parameterbereich durchgeführt: Reaktordruck $40 < P < 80$ bar, Methan/Luft-Verhältnis $6 < V < 15$ und Reaktordurchmesser $12,7 < D < 9,5$ mm. Die Länge der Reaktionszone betrug stets 10 mm, und das molare Gasverhältnis war konstant $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}=1$. Das zur Verfügung stehende Temperaturfenster, in dem die Reaktion einer vollständigen Oxidation noch entzogen werden kann, ist sehr klein; es ist um so größer, je kleiner die Verweilzeit ($< 1\text{ms}$) in der Reaktionszone ist. Mit seinen Arbeiten konnte Wilms für das vorgegebene Reaktionssystem nur geringe Methanumsätze ($< 1\%$) bei Methanol-Selektivitäten bis 80% nachweisen; auf der anderen Seite konnte er die wirkungsvolle Beeinflussung der kinetischen Kontrolle durch die Anordnung der Reaktionszone in Verbindung mit der Lavaldüse bei gleichzeitiger Erzeugung hoher Abkühlraten demonstrieren, wobei auch über einen größeren Temperaturbereich die Reaktion kontrollierbar blieb (WILMS 1990; Abb. 17).

4.5.5 Pilotanlagentests und Modellrechnungen zur Methanolsynthese mit CO_2 -reichen Synthesegasen

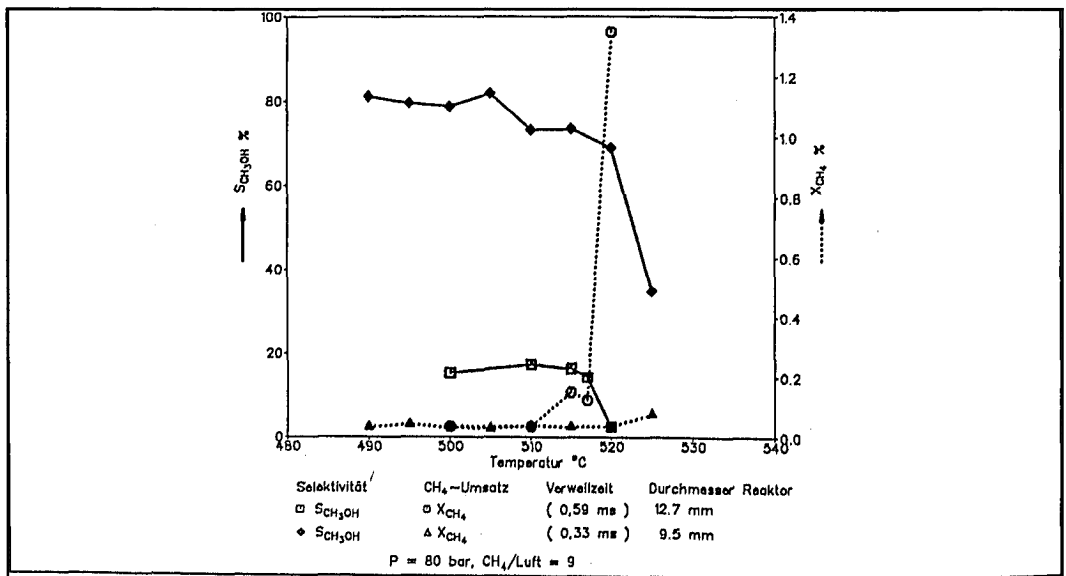
Methanolsyntheseverfahren werden heute auf der Basis von Synthesegasen aus der Erdgasreformierung ausgelegt und betrieben. Dabei sind die sogenannte Stöchiometriezahl (Maß für Wasserstoffüberschuß) $\text{SZ}=(\text{H}_2-\text{CO}_2)/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ in Vol.%/Vol.% etwa $\text{SZ}=2$ (somit ohne Wasserstoffüberschuß) und der CO_2 -Partialdruck möglichst niedrig (etwa < 5 Vol.%) zu halten. Der Aufwand für die Synthesegaserzeugung ist in kurzer Form in Kapitel 4.1 beschrieben. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit die Methanolsynthese-Kinetik durch höhere CO_2 -Partialdrücke beeinflusst wird, weil nämlich bei Zulassung höherer CO_2 -Partialdrücke die Synthesegaserzeugung vereinfacht bzw. Fremd- CO_2 dem Prozess zugeführt werden könnte.

Abb. 16: CO₂-HYDRIERUNG ZU METHANOL IM LABOR-DIFFERENTIAL-REAKTOR (BERTY)
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



Quelle : HÖLTJE (1991)

Abb. 17: CH₃OH-SELEKTIVITÄT S_{CH_3OH} UND CH₄-UMSATZ X_{CH_4} ALS FUNKTION DER TEMPERATUR BEI VERSCHIEDENEN REAKTORDURCHMESSERN
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



Quelle : nach WILMS (1990)

Tab. 8: VERSUCHSDATEN DER METHANOLANLAGE
 Quelle: nach RIENSCHKE et al. (1990a) (siehe Abb. 14)

		26.11.87	17.03.87	28.11.87	29.11.87
SYNTHESEGAS					
SZ (H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	mol/mol	2,7	2,1	2,1	2,1
CO ₂ /(CO+CO ₂)	mol/mol	0,45	0,38	0,59	0,60
CO ₂	mol%	10,0	10,3	15,3	15,5
CO	mol%	12,1	16,4	10,6	10,5
H ₂	mol%	70,4	65,6	67,1	66,5
CH ₄	mol%	6,5	6,5	6,1	6,6
N ₂	mol%	1,0	1,2	0,9	0,9
Kreislauf- verhältnis					
	mol/mol	4,9	4,5	5,0	3,1
Reaktorvolumen					
	m ³	0,17	0,34	0,17	0,17
REAKTOR EIN					
SZ (H ₂ -CO ₂)/(CO+CO ₂)	mol/mol	13,9	4,8	2,3	2,5
CO ₂ /(CO+CO ₂)	mol/mol	0,49	0,59	0,75	0,76
CO ₂	mol%	2,4	5,4	11,6	12,4
CO	mol%	2,5	3,8	3,8	4,0
H ₂	mol%	70,8	49,6	47,2	52,9
CH ₄ +N ₂	mol%	24,3	41,3	37,4	30,7
T(Wassermantel)					
	°C	233	242	248	248
P(im Reaktor)					
	bar	102	104	102	102
Raum/Zeit-Ausbeute					
	kg _{MeOH} / l _{kat} ·h	0,92	0,59	0,96	0,93
C-Umsatz					
	%	98,9	96,0	89,0	86,0
C-Umsatz (Gleichg.)					
	%	99,2	96,9	95,0	92,0

In Zusammenarbeit mit der RWTH Aachen (Institut Prof. Knoche) wurden Ergebnisse von Pilotanlagentests der KFA zur Methanolsynthese mit Synthesegasen bei verschiedenen CO_2 -Anteilen und Stöchiometriezahlen ausgewertet und in Modellrechnungen dargestellt (RIENSCHKE et al. 1990a):

Die Thermodynamik macht den CO - bzw. CO_2 -Umsatz für bestimmte Randbedingungen deutlich (Abb. 7) und zeigt auch die Methanolausbeute und die Wasserbildung bei Zunahme des CO_2 -Anteils im Reaktoreintrittsgas (Tab. 8). Die Methanolausbeute kann wesentlich durch eine Temperaturabsenkung gesteigert werden, was insbesondere - wie in Kapitel 4.5.6 beschrieben - zu einer erheblichen Verfahrensvereinfachung führen kann. In Tabelle 7 sind die Versuchsdaten aufgezeigt, wie sie auch für die Modellauswertung benutzt wurden. Ein von Prof. Knoche und Mitarbeitern entwickeltes einphasiges, eindimensionales Rechenmodell (HASBERG/ROTH/CREMER 1987) wurde zunächst anhand der Meßdaten (Tabelle 8) überprüft und modifiziert, bevor Parameterstudien durchgeführt wurden. Gemessene Temperaturprofile und Produktausbeuten konnten mit dem Modell im vorgegebenen engen Parameterbereich der Versuchsläufe hinreichend genau abgebildet werden, wobei die Mikrokinetik der Gesamtreaktion und insbesondere der CO_2 -Hydrierung nur unzureichend beschreibbar ist und grundsätzliche kinetische Untersuchungen, wie in Kapitel 4.5.3 ausgeführt, weiterhin erforderlich sind.

Abb. 18: REAKTIONSSSCHEMA DER FLÜSSIGPHASEN-METHANOLSYNTHSE
(80 bar, 130 °C) nach ONSAGER (1985)

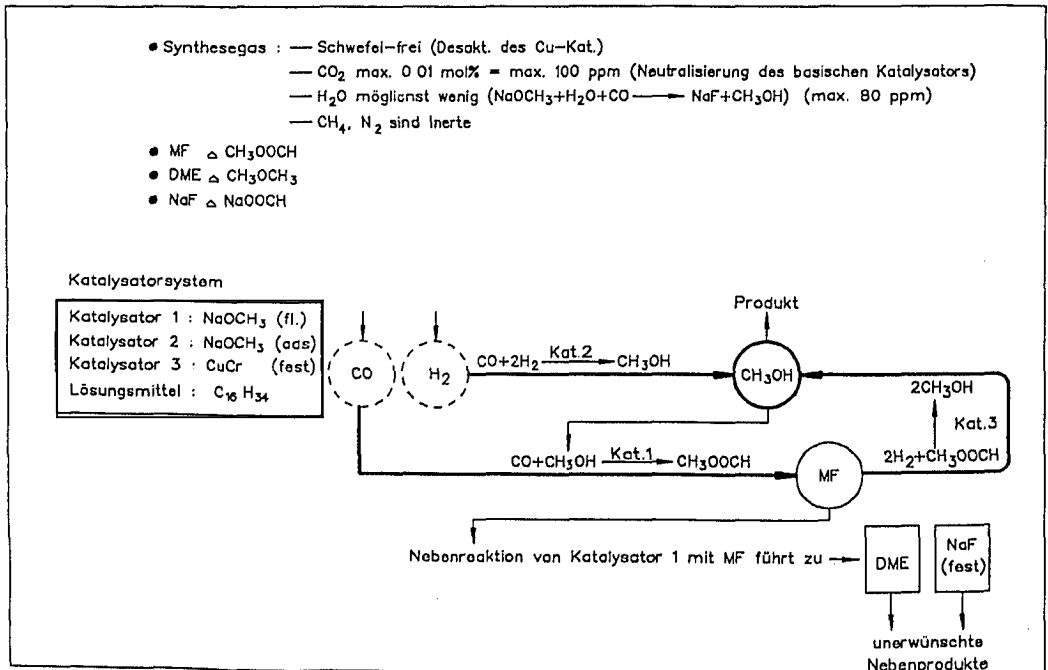
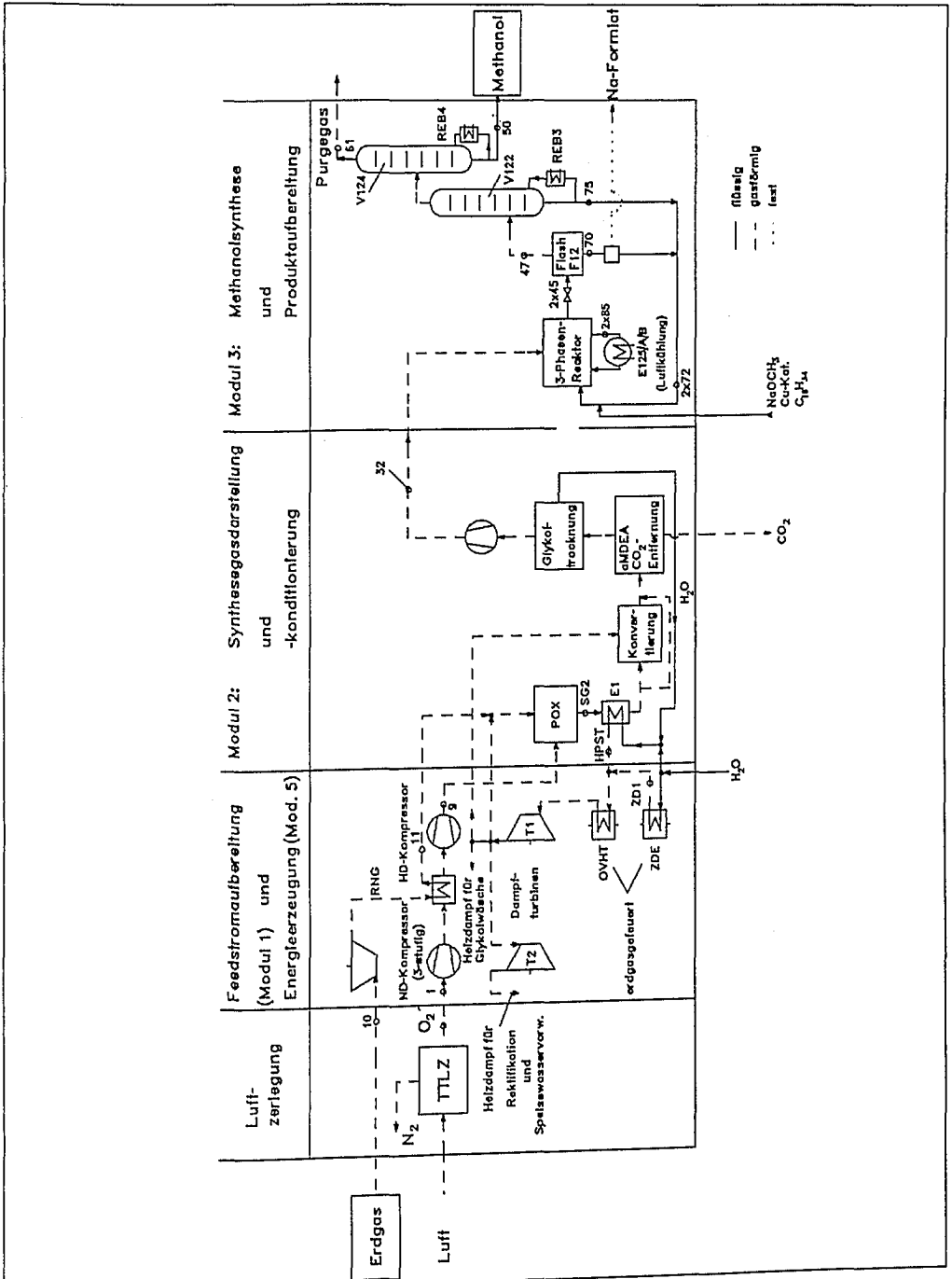


Abb. 19: VEREINFACHTES FLIESSBILD DER VARIANTE 3:
FLÜSSIGPHASEN-METHANOLSYNTHESE
(FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



Quelle : BAUER (1991)

4.5.6 Verfahrensanalyse: Methanol-Flüssigphasensynthese

Die ersten großtechnischen Verfahren zur Methanolsynthese waren Hochdruckprozesse (Drücke von 300 bar und Temperaturen von 350 Grad Celsius). Da bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch höhere Methanolumsätze erzielt werden können und insgesamt der Kompressionsaufwand verringert werden sollte, wurden mit neuen Katalysatoren auf der Basis von Cu/Zn von verschiedenen Firmen Niederdruck- bzw. Niedertemperaturprozesse entwickelt (50-100 bar und 240-280 Grad Celsius), die heute Stand der Technik sind (siehe Kapitel 4.1). Da die Kohlenstoffumsätze im Reaktor bei diesen Verfahren niedrig sind (siehe Kapitel 4.5.5), ist eine aufwendige Gasrückführung notwendig. In einer Verfahrensentwicklung von Prof. ONSAGER (1985) wird deutlich, daß bei einer Flüssigphasensynthese und bei niedrigen Temperaturen der Kohlenstoffumsatz im Reaktor bei einmaligem Durchgang durch den Reaktor - also ohne Gasrückführung - mehr als 90% betragen kann (Abb. 18). Dabei nimmt die Flüssigphase die bei der exothermen Reaktion freiwerdende Wärme auf und gibt sie im externen Wärmetauscher ab; insgesamt ist somit eine gute Temperaturführung des Prozesses bei quasiisothermen Reaktionsbedingungen möglich. Die Katalysatoraktivität pro Volumeneinheit läßt sich durch kleinere Katalysatorpartikel bzw. Flüssigkatalysator steigern, wodurch der in der Flüssigphase suspendierte Katalysator sehr einfach dem System zwecks Austausches gegen einen neuen Katalysator entnommen werden kann. Der Verzicht auf die Kreislaufführung des Synthesegases erlaubt auch die Tolerierung höherer Inertgasanteile im System und damit eine Synthesegaserzeugung (einschließlich partieller Oxidation von Methan und katalytischer Reformierung von Methan im Kombinationsprozeß), mit Luft anstatt mit Sauerstoff. Diese aussichtsreiche Verfahrensentwicklung wurde von BAUER (1991) exergoökonomisch untersucht und modifiziert.

Auf der Basis eines Referenzfalles nach einer separaten Studie, wie sie von RIENSCHKE et al. (1990b) beschrieben wird, zeigt BAUER (1991), daß der Einsatz von reinem Sauerstoff für die partielle Oxidation bei der Synthesegaserzeugung trotz des Aufwandes für die Luftzerlegung mit Bezug auf die Methanolerzeugungskosten Vorteile von etwa 16% bewirkt. Für eine von BAUER vorgeschlagene Verfahrensvariante 3 (Abb. 19) kann gezeigt werden, daß ein exergetischer Wirkungsgrad von etwa 68% erreichbar und insgesamt die von ihm auf der Basis des ONSAGER-Entwurfs vorgeschlagene Verfahrensführung heute technisch umsetzbar ist. Bei der Bewertung dieser Verfahrensvarianten gegenüber einem konventionellen Methanolerzeugungsverfahren (siehe Kapitel 4.1) muß festgestellt werden, daß die Einsparung für die Kreislaufkompression sich in etwa aufhebt durch den Mehraufwand für die niedrigen H₂O- und CO₂-Anteile, wie sie im Flüssigphasensystem aus katalytischen Gründen erforderlich sind.

4.6 Arbeiten in Jülich zur Alkoholnutzung

Im Rahmen des Energiealkohol-Programms des Forschungszentrums Jülich zur Nutzung von Alkoholen als Energieträger konzentrieren sich die Arbeiten auf die drei Schwerpunkte

- Energiealkoholnutzung in Dieselmotoren in Zusammenarbeit mit Prof. Pischinger, RWTH Aachen (siehe auch Anhang C),
- Methanolreformierung zur Brenngaserzeugung sowie
- katalytische Verbrennung von Methanol,

von denen hier nur zwei Arbeitsschwerpunkte näher ausgeführt werden sollen.

4.6.1 Energiealkoholnutzung in Dieselmotoren

Umweltaspekte und Abhängigkeiten von Ölimporten haben in einigen Ländern zu einer verstärkten Beachtung alternativer Kraftstoffe für den Einsatz in Verbrennungsmotoren geführt. Hierbei werden Alkoholkraftstoffe als Substitutions- oder als Ergänzungs- beziehungsweise Blendkraftstoffe untersucht. Methanol und Alkoholgemische aus Methanol und höheren Alkoholen stehen heute im Vordergrund der Möglichkeiten, unter Einhaltung weitreichender Umweltstandards konventionelle Kraftstoffe zu substituieren beziehungsweise zu ergänzen (siehe Anhang B und C).

Aufgrund des günstigen Motorwirkungsgrades bietet sich die Verwendung von Alkoholen in Dieselmotoren an. Ein wesentlicher zusätzlicher Vorteil gegenüber der Verbrennung von konventionellem Dieselmotorkraftstoff besteht in der für Methanol typischen rußfreien Verbrennung. Eine ausschließliche Verwendung von Methanol in Dieselmotoren ist nur dann möglich, wenn zündwilligkeitsverbessernde Additive oder Fremdzündverfahren wie Funken- oder Glühzündung eingesetzt werden. Durch die Zugabe von höheren Alkoholen (C_3 - bis C_8 - Alkohol) zum Methanol können Schmierfähigkeit, Heizwert und Korrosionseigenschaften des Kraftstoffgemisches im Vergleich zu reinem Methanol verbessert werden. Derartige Kraftstoffgemische können auch in einem Syntheseschritt hergestellt werden, wie in Kapitel 4.4 und 4.5 ausgeführt wird.

Am Lehrstuhl für Angewandte Thermodynamik der RWTH Aachen wurden u.a. im Auftrag des Forschungszentrums Jülich motorische Untersuchungen durchgeführt und verschiedene Reinalkoholverfahren auf ihre Eignung zur Verwendung als Alkoholkraftstoffe unterschiedlicher Zusammensetzung getestet. Hierbei wurden Alkoholgemische mit Methanol und Butanol, dem für ein Alkoholkraftstoffgemisch typischen höheren Alkohol, eingesetzt. Die Untersuchungen mit Dieselmotoren haben ergeben, daß die mit Methanol/Butanol-Gemischen dargestellten Alkoholkraftstoffe ein vergleichbares Motorbetriebsverhalten wie das in einem Syntheseschritt erzeugte Alkoholgemisch OCTAMIX mit etwa 30 Gew.% C_2 - bis C_8 - Alkoholen neben Methanol (siehe Kapitel 4.5) zeigen.

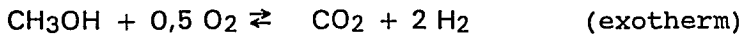
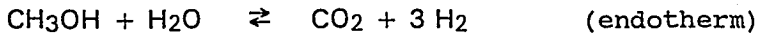
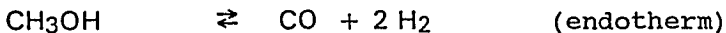
Als Ergebnis ist festzuhalten, daß alle motorischen Reinalkoholkonzepte bei einem dem konventionellen Dieselmotor entsprechenden energieäquivalenten Kraftstoffverbrauchsverhalten den Vorteil erheblich verminderter Ruß- und Partikelemissionen gegenüber dem konventionellen motorischen Dieselmotorkonzept aufweisen, wobei der Einsatz von reinem Methanol am günstigsten ist. Mischungen von Methanol mit höheren Alkoholen bieten beim Zündverbessererbetrieb Vorteile im Hinblick auf einen minimalen

Einsatz von Zündverbesserern. Das insgesamt vorteilhafteste Emissionsverhalten beim Einsatz von Alkoholgemischen in Dieselmotoren bietet heute nach den Entwicklungsarbeiten am o.g. Institut der RWTH Aachen das Glühzündungsverfahren, da hierbei insbesondere auch in kritischen Betriebsbereichen, z.B. bei niedriger Motorlast, ein sehr geringes Kohlenwasserstoff-Emissionsniveau erreicht werden kann.

Alkoholgemische werden z.Zt. nur noch im Zusammenhang mit der Bereitstellung von Blendkomponenten als Oktanbooster für bleifreies Benzin betrachtet. Hierfür werden sie weiter untersucht in Konkurrenz zu MTBE, Methanol in Kombination mit TBA und Ethanol. Ein Konzept zum Einsatz von Alkoholgemischen in Dieselmotoren wird nicht weiter verfolgt.

4.6.2 Methanolreformierung zur Brenngaserzeugung

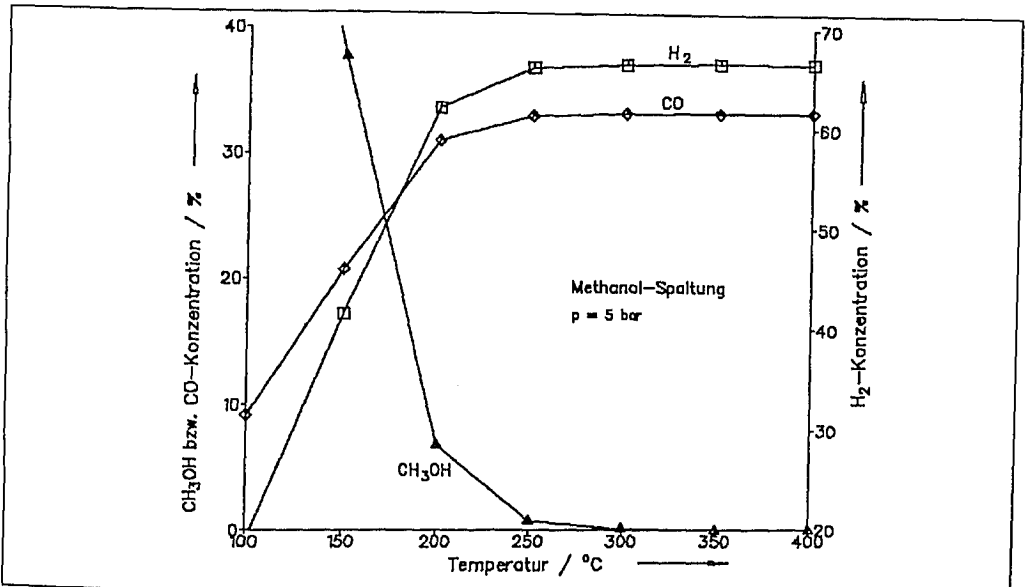
In verschiedenen Laborarbeiten (ZIMDAHL 1988 und GANSER 1990, Menzer et al. 1991) wurde die endotherme Reformierung von Methanol mit Katalysatoren der Industrie in Differentialreaktoren untersucht und beschrieben.



Von den oben aufgezeigten stöchiometrischen Reaktionssystemen wurde bis heute in der KFA Jülich nur die Reformierung von Methanol mit Wasserdampf im Labormaßstab durchgeführt; sie führt zu CO-armen Gasen, wie sie als Brenngase für Niedertemperatur-Brennstoffzellen geeignet sind. Die Reformierung von Methanol ohne Wasserdampf führt zu CO-reichen Gasen, wie sie für Gasmotoren einsetzbar sind. Beide Prozesse werden kommerziell für verschiedene Gasverwendungen angeboten. Eine partielle Oxidation von Methanol verhindert bei wasserdampfarmen Systemen die Bildung von unerwünschtem Kohlenmonoxid. Die Abbildungen 20 und 21 zeigen für die beiden erstgenannten Reaktionssysteme die Produkte für den Gleichgewichtsfall bei 5 bar und unterschiedlichen Temperaturen.

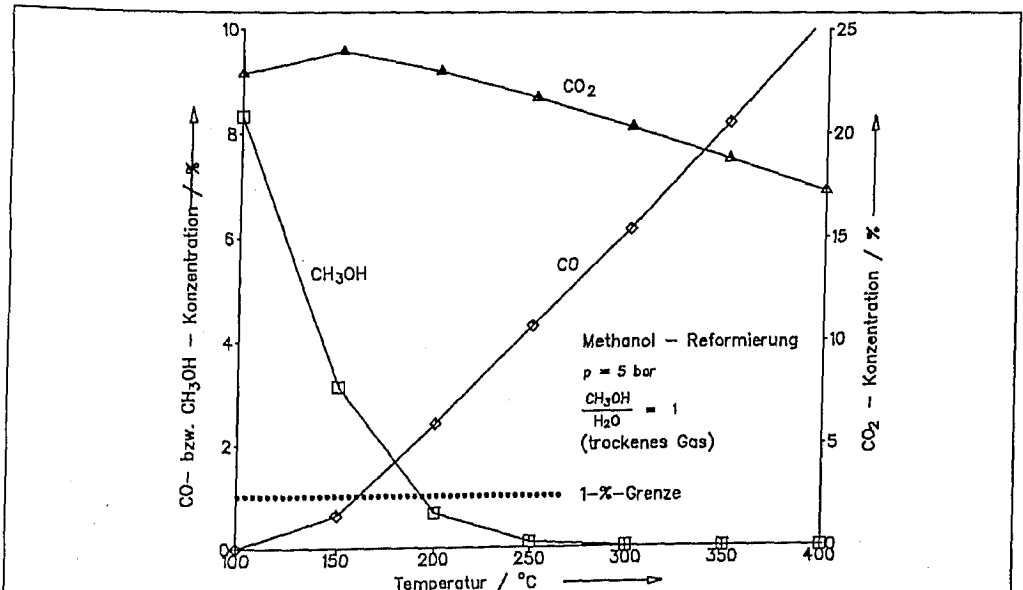
Bei Untersuchungen der KFA Jülich im Differential-Rohrreaktor mit einer Festbett-Katalysatorschüttung (Katalysatortyp: G-66B, Süd-Chemie) ergab sich z.B. nach GANSER (1990) bei 280 °C, 5 bar, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}=1/1$ (Mol/Mol) und einem Methanolumsatz von 33% eine Wasserstoffbildungsrate von 812 NlH_2/kgxh ; diese konnte im Herbst 1990 im Integral-Rohrreaktor bei über 90% Methanolumsatz mit dem Katalysator G-66A der Süd-Chemie bei ebenfalls 5 bar und 280 °C, aber $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}=1,3/1$ (Mol/Mol), auf ca. 1600 Nl/kgxh gesteigert werden (bei 200 °C etwa 50% Aktivitätsminderung). Das Synthesegas enthielt etwa 1 Vol.% CO neben CO_2 und H_2 , sodaß es für das z. Zt. im IEV der KFA Jülich anlaufende Brennstoffzellenprogramm als Brenngas für Brennstoffzellen mit phosphorsaurem Elektrolyten benutzt werden kann.

Abb. 20: THERMODYNAMISCHES GLEICHGEWICHT DER METHANOL-SPALTUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR



Quelle : MENZER et al. (1990)

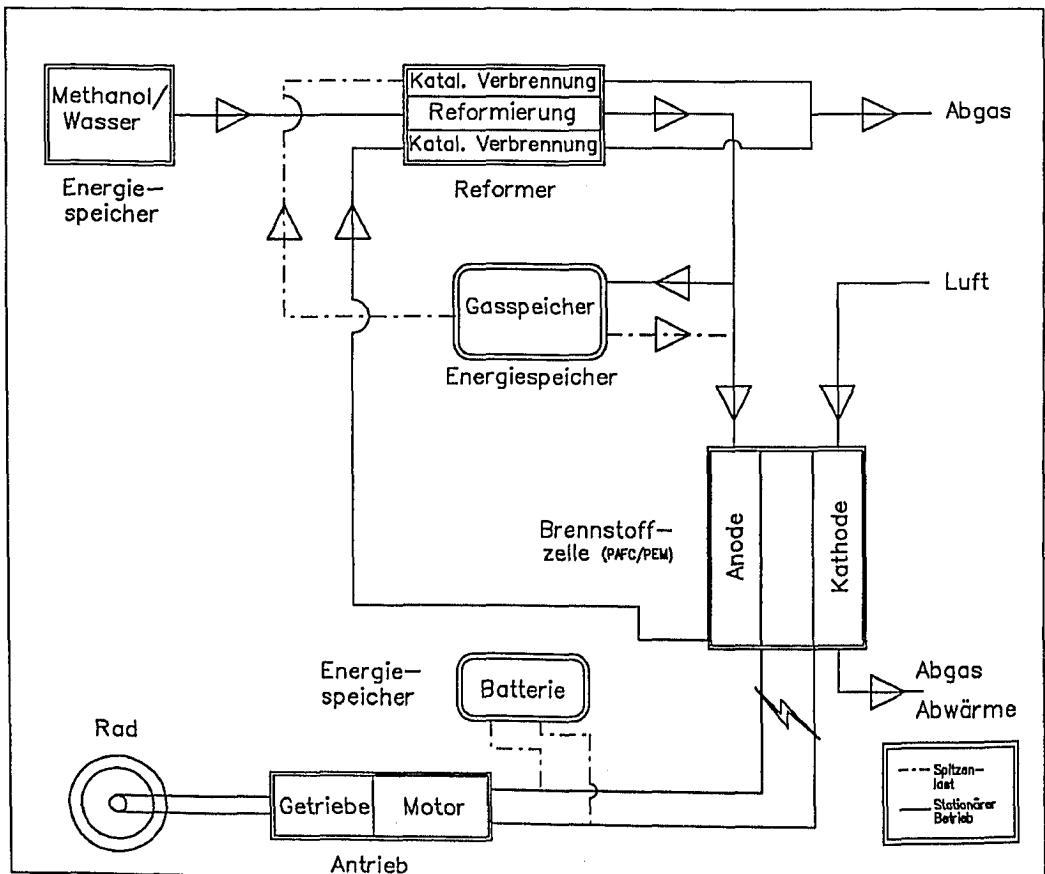
Abb. 21: THERMODYNAMISCHES GLEICHGEWICHT DER METHANOL-REFORMIERUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR



Quelle : MENZER et al. (1990)

Beim Einsatz von Methanol als Energieträger für die Erzeugung von wasserstoffreichem Brenngas für eine Brennstoffzelle können aus 1 kg/h Methanol (2,75 KW Heizwertbasis) und ca. 0,7 kg/h Wasser etwa 2 Nm³/h Wasserstoff (3,1 KW Heizwertbasis) erzeugt werden. Nutzt man in der Niedertemperatur-Brennstoffzelle bei einem Wirkungsgrad der Zelle von 42 % etwa 75 % dieses Wasserstoffs für die Umwandlung, so entstehen ca. 2 kW elektrischer Strom. Ohne auf die besonderen Randbedingungen einer Methanolreformierung in Zusammenschaltung mit einer Brennstoffzelle hier einzugehen, soll nur abschließend festgestellt werden, daß trotz des bekannten Reaktionssystems der Methanolreformierung gerade für ihre schnelle Verfügbarkeit (Anfahrverhalten) und den dynamischen Betrieb in Verbindung mit der Abwärmenutzung aus der Brennstoffzelle auch für die Verfahrenstechnik der Methanolreformierung noch eine Reihe von Problemen betrachtet und gelöst werden müssen (Abb. 22). Dies wird u.a. im Brennstoffzellenprogramm der KFA Jülich z. Zt. im IEV bearbeitet.

Abb. 22: DYNAMISCHER BETRIEB VON INDIREKTEN METHANOL-BRENNSTOFFZELLEN FÜR MOBILE SYSTEME (FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH)



4.7 Umweltpolitische Instrumente zur Markteinführung

Eine Markteinführung von Methanol als Energieträger würde heute an den zur Verfügung stehenden Produktionskapazitäten scheitern. Die heute verfügbaren 20 Mio t/a Methanol für den Chemiemarkt weltweit würden z.B. nur einen Bruchteil des Kraftstoffbedarfs der BRD decken können: Weltweit müßten viele neue Anlagen zur Methanolerzeugung errichtet werden; die dann verfügbare Methanolmenge auf dem Markt einerseits und der Bedarf andererseits würden einen Methanolpreis auf dem Energiemarkt bestimmen. Der heute gültige energieäquivalente Methanolpreis liegt in der Nähe des Benzinpreises, geht aber in der Regel darüber hinaus. Doch bevor Methanol als neuer Energieträger auf den Markt kommt beziehungsweise die Produktionskapazitäten aufgrund des Bedarfs auf dem Energiemarkt erweitert werden, müßten umweltpolitische Entscheidungen diese Aktivitäten in Bewegung setzen.

Emissionen und Immissionen, mit bedeutendem Anteil verursacht durch den Betrieb von Kraftfahrzeugen, belasten gemeinsam Luft, Boden, Wasser, Flora und Fauna, wobei die Belastungen regional und saisonal sehr unterschiedlich sein können. Es gibt heute Überlegungen, die Situation in Zukunft dadurch zu verbessern, daß dem Verkehr zunächst nicht die durch ihn verursachten Umweltschäden angelastet werden - die jeweiligen Wirkungsketten, der durch Kraftfahrzeuge verursachten Umweltschäden bei Menschen, Tieren, Pflanzen und Materialien sind nicht hinreichend bekannt und werden schwer zu erfassen bzw. von denen anderer Emittenten zu unterscheiden sein; vielmehr müssen schnell Anreize geschaffen werden, Emissionen schon am Ort der Entstehung im Verkehr zu minimieren (EWERS 1991).

Von MAUSBECK (1991) wurden die umweltpolitischen Instrumente zur Markteinführung von sauberen Energieträgern im Verkehr von morgen in Abgrenzung zu konventionellen Energieträgern untersucht:

In dieser Arbeit wurde das umweltpolitische Instrumentarium im Hinblick auf die Reduzierung von Kraftfahrzeugemissionen unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes sauberer Energieträger, aber auch anderer umweltschonenderer Technologien untersucht.

Um einen Anhaltspunkt für notwendige Schadstoffminderungen zu erhalten, wurde der kausale Zusammenhang zwischen Umweltschäden und den wichtigsten Schadstoffemissionen aus Kraftfahrzeugen erläutert. Um Wald- und Bauschäden und gesundheitliche Gefährdungen für den Menschen zu mindern, ist eine Reduktion der mit dem Verkehr verbundenen KWSt-, CO- und NO_x-Emissionen von besonderem Interesse. Bei den KWSt-Emissionen ist neben der Quantität auch die Qualität von Bedeutung. Wegen des Treibhauseffektes ist die Minderung der CO₂-Emissionen wichtig.

Im Anschluß wurde das Potential ausgesuchter sauberer Energieträger diskutiert. Im Rahmen eines kritischen Überblicks über die externen Kosten der Umweltschäden erfolgte deren Anlastung an die genannten Schadstoffe.

[...] Aufbauend auf einer Analyse der derzeitigen Anwendung der umweltpolitischen Instrumente zur Schadstoffminderung in der Bundesrepublik und in Kalifornien/USA wurde ein eigener Vorschlag für eine umfassendere Anwendung der als am sinnvollsten angesehenen Instrumente erarbeitet. Dieser Vorschlag beinhaltet im wesentlichen folgende Elemente:

- Grenzwerte für NO_x-, KWSt- und CO-Emissionen,
- Emissionsabhängige KFZ-Steuer,
- Flottendurchschnittsverbräuche und
- CO₂-Abgabe.

Diese Elemente sollen im folgenden nochmals kurz erläutert werden. Um eine Minderung der NO_x-, CO- und KWSt-Emissionen zu erreichen, sollen zum einen Grenzwerte vorgeschrieben werden, die für alle Neuwagen den Einbau eines 3-Wege-Katalysators notwendig machen. Zum anderen soll den Autofahrern durch Anlastung der externen Kosten an die o.g. Schadstoffe [...] ein zusätzlicher finanzieller Anreiz gegeben werden, durch Einsatz sauberer Energieträger die Emissionen stärker als vorgeschrieben abzusenken.

Die Bundesregierung hat beschlossen, die gesamten CO₂-Emissionen der Bundesrepublik um 25% bis zum Jahre 2005 zu reduzieren. Der Straßenverkehr ist an den gesamten CO₂-Emissionen zu 17% beteiligt. Um dementsprechend auch eine weitreichende Reduktion der im Straßenverkehr erzeugten CO₂-Emissionen sicherzustellen, enthält der Vorschlag einerseits die Einführung von Flottendurchschnittsverbräuchen. Adressaten sind die Automobilhersteller, die für die Einhaltung verantwortlich sind oder anderen Automobilherstellern, die die Werte unterschreiten, deren CO₂-Guthaben abkaufen müssen (Kompensationsmodell).

Darüber hinaus wird den Autofahrern durch eine im Rahmen der Mineralölsteuer erhobene CO₂-Abgabe wiederum ein finanzieller Anreiz gegeben, die CO₂-Emissionen zu reduzieren. Alle Energieträger, die über die gesamte Energieumwandlungskette betrachtet kein CO₂ emittieren, sollten weder in die Berechnung des Flottendurchschnittsverbrauchs einbezogen noch mit der CO₂-Abgabe belegt werden, wodurch diese Energieträger entsprechend ihrer Umweltvorteile gefördert werden. Die Höhe der CO₂-Abgabe orientiert sich an den Vermeidungskosten von CO₂ bei fossilen Kraftwerken.

Es konnte nicht diskutiert werden, inwieweit durch die vorgeschlagenen Maßnahmen sauberere Energieträger zum Einsatz gelangen, da mehrere Probleme bestanden. So sind weder die Kosten noch die sich am Markt bildenden Preise für die in Frage kommenden Energieträger in ausreichendem Maße bekannt, so daß auch nicht beurteilt werden kann, ob die Abgabenhöhe ausreicht, damit die alternativen im Vergleich zu den herkömmlichen Energieträgern konkurrenzfähig werden.

Außerdem sind die Ursache-Wirkungs-Zusammenhänge zwischen Schadstoffen und Umweltschäden und die von den Schadstoffen verursachten externen Kosten der Umweltschäden bisher noch

nicht zweifelsfrei geklärt. Dies gilt auch für den Einfluß der Qualität der KWSt-Emissionen auf die vom Ozon verursachten externen Kosten, da sich insbesondere aus der besseren Qualität der KWSt-Emissionen bei Nutzung alternativer Kraftstoffe niedrigere Kosten und somit Argumente für deren Einsatz ergeben.

Daher müssen in naher Zukunft möglichst umfangreiche und detaillierte Studien zur Klärung der o.g. Fragen erfolgen, da wegen des Arguments der volkswirtschaftlichen Effizienz die Abgaben nicht in willkürlicher Höhe erhoben werden sollten, sondern sich entweder an den externen Kosten, soweit diese plausibel berechnet und den Schadstoffen zugeordnet werden können, oder, falls die externen Kosten wie beim Treibhauseffekt überhaupt nicht bestimmt werden können, an den preiswertesten in ausreichendem Umfang zur Verfügung stehenden Vermeidungskosten orientieren sollten.

Die hier zitierten wenigen Gedankengänge aus der Arbeit von MAUSBECK (1991) zeigen auf, daß umweltpolitische Maßnahmen sinnvollerweise anzusetzen wären, wenn die Problembeschreibung, nämlich die Zuordnung von Emissionsquellen, die Beschreibung der jeweiligen Emissionsarten und -mengen, die Auswirkungen dieser Emissionen in Form von Immissionen auf das Ökosystem und letzten Endes die volkswirtschaftliche Bewertung dieser Auswirkungen, möglich ist; doch diese Wirkungsketten werden nur eingeschränkt und nie zufriedenstellend beschreibbar sein. So lassen sich zwar, wie in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigt wurde, Technik und Chemie (auch Umweltchemie) einer Methanolherstellung, einer Methanolnutzung in mobilen Systemen und zum Beispiel die Photochemie der Emissionen dieser Systeme jeweils gegenüber anderen Lösungsvorschlägen mit vielen Einschränkungen qualitativ und quantitativ beschreiben und abgrenzen; eine volkswirtschaftliche Bewertung der Umweltvorteile ist jedoch noch nicht möglich - gerade aber diese wären notwendig, um politische Maßnahmen plausibel vorzuschlagen und letzten Endes Investitionen auf dem Markt für eine bessere Umwelt anzuregen. So bleiben die zu treffenden Maßnahmen, wie sie oben mit Bezug auf den Verkehr diskutiert wurden, Optionen, die Emissionen am Ort der Entstehung zu minimieren und damit das gesamte Ökosystem zu entlasten.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Wir stehen heute am Anfang einer Neubewertung unseres **Energieversorgungssystems** einschließlich der Wechselwirkung mit dem regional und weltweit immer stärker schadstoffbelasteten Ökosystem. Dies gilt insbesondere für die Länder der Erde mit einem heute hohen Pro-Kopf-Energieverbrauch, aber auch für die Länder, die ihren Pro-Kopf-Energieverbrauch in den nächsten Jahren steigern wollen. Ein Umdenken und eine Weichenstellung in Richtung einer spürbaren Verbesserung unserer Umwelt kann nur durch eine verbesserte Analyse der Umwelt, auch durch verbesserte Klimamodelle unter Berücksichtigung der Atmosphärenchemie, durch die kritische Diskussion über den heutigen Einsatz fossiler Primärenergieträger wie Kohle und Öl und durch die Bereitschaft der reichen Länder der Erde, mehr Aufwand für eine bessere Umwelt zu leisten, gefördert werden.

In der Bundesrepublik Deutschland und in vielen anderen Ländern dieser Erde trägt der Verkehr wesentlich zur Umweltbelastung bei, weil heutige Kraftstoffe aus dem fossilen Primärenergieträger Erdöl hergestellt und bei geringem Wirkungsgrad unter Freisetzung besonders umweltunverträglicher Emissionen verbrannt werden. Dies gilt relativ zu anderen Emissionverursachern im wesentlichen für die verschiedenartigen Kohlenwasserstoff-, Stickoxid-, Kohlenmonoxid- und Partikel-Emissionen (Anteil: > 50% in der BRD) und im geringeren Maße für die Kohlendioxid-Emissionen (Anteil: ca. 20%). Hinzu kommt ein erheblicher Beitrag der Emissionen aus dem Verkehr zur Bildung von Immissionen wie Ozon, Aldehyde, Salpetersäure und Schwefelsäure durch die photochemischen Reaktionen in der bodennahen Troposphäre.

Emissionen und Immissionen belasten gemeinsam Luft, Boden, Wasser, Flora und Fauna, wobei die Belastungen regional und saisonal sehr unterschiedlich sein können. Es gibt eine heute Überlegungen, die Situation in Zukunft dadurch zu verbessern, daß dem Verkehr zunächst nicht die durch ihn verursachten Umweltschäden angelastet werden, zumal die jeweiligen Wirkungsketten der durch Kraftfahrzeuge verursachten Umweltschäden bei Menschen, Tieren, Pflanzen und Materialien nicht hinreichend bekannt sind; Vielmehr sind schnell Anreize zu schaffen, Emissionen schon am Ort der Entstehung im Verkehr zu minimieren.

Der vorliegende Bericht konzentriert sich somit auf Verbesserungspotentiale im Verkehr mit Bezug auf die Antriebssysteme und dabei insbesondere auf die flüssigen Energieträger im Straßenverkehr. Dabei stehen die hier vorgeschlagenen flüssigen synthetischen Energieträger Methanol und Alkoholgemische zur Verbesserung der heutigen Situation mit Benzin und Diesel als Energieträger im Straßenverkehr in Konkurrenz zu Wasserstoff, komprimiertem Erdgas (CNG), Ethanol und Elektrizität. Wenn man die Sondersituation von Ethanol als Biokraftstoff für lokale Problemlösungen hier einmal außer Betracht läßt, so zeichnen sich für die erforderlichen großen Mengenströme einer heutigen Kraftstoffversorgung Methanol und Alkoholgemische gegenüber den anderen Lösungsvorschlägen dadurch aus, daß sich beim Einsatz dieser Energiealkohole wenig Änderungen insgesamt (Transport, Speicherung, Tankstellen, Fahrzeuge), jedoch eine Reihe von Umweltvorteilen ergeben, insbesondere wenn Methanol aus Erdgas hergestellt und motorisch verbrannt wird. Methanol und Alkoholgemische auf Erdgas-Basis nehmen unter den synthetischen Energieträgern eine herausragende Rolle ein:

- Methanolverbrennung vermindert den Anteil besonders photoreaktiver Emissionskomponenten im Vergleich zur Benzinverbrennung; bei der Verbrennung entstehende Aldehyde können durch ein Katalysatorsystem oxidiert werden.
- Methanol und höhere Alkohole, einzeln und als Alkoholgemische, sind gute Oktanbooster für bleifreies Benzin (dadurch auch Senkung der CO-Emissionen).
- Methanol ist bei Umgebungsdruck und -temperatur als Flüssigkeit speicherbar, wobei die volumetrische Energiedichte 50% der von Benzin entspricht

- (Wasserstoff flüssig: 21%, Erdgas 100 bar: 9%).
- Methanol hat günstiges Verhalten gegenüber Ökosystem. Es ist mit Wasser mischbar und biologisch leicht abbaubar.
 - Methanolmotoren werden als M-100-Direkteinspritzer und hochverdichtete Magermotoren neuen Umweltstandards gerecht.
 - Methanol verbrennt rußfrei im Vergleich zu Diesel.
 - Handhabung, Transport und Speicherung von Alkoholen sind Stand der Technik.

Da sich Umweltvorteile neuer sauberer Energieträger gegenüber dem konventionellen Energieversorgungssystem heute noch nicht in Kostenvorteilen darstellen lassen, die man dann mit einem Kostenmehraufwand bei der Herstellung, Verteilung und Nutzung des jeweiligen Energieträgers verrechnen könnte, bleibt die Frage nach einem wirklichen Vergleich der angesprochenen Energieträger für den Straßenverkehr unbeantwortet. Dies kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß die Gesetzgebung (u.a. USA, EG, BRD) nicht ausdrücklich neue Energieträger, sondern Emissionsstandards vorschreibt, die den Markt in Richtung neuer Entwicklungen bezüglich Energieträger und Antriebskonzepte bewegen sollen. So weiß man heute schon in Kalifornien, daß im Jahre 2003 10% aller in Kalifornien neuzugelassenen Fahrzeuge bei ihrem Betrieb Nullemission ("Zero Emission Vehicle") aufweisen, das heißt z.B. Elektrofahrzeuge sein müssen; hier schreibt der Gesetzgeber leider nicht das Energieumwandlungsverfahren bzw. die Emissionsbilanz für die Stromerzeugung vor; auch Herstellung und Entsorgung der Fahrzeuge werden in der Emissionsbilanz nicht berücksichtigt.

Diese Tatsachen führen dazu, daß heute verschiedene Energieträgerkonzepte für den Straßenverkehr entwickelt werden, von denen hier das Konzept mit Methanol und in besonderen Fällen mit Methanol und höheren Alkoholen als Energieträger auf der Basis von Erdgas im Straßenverkehr vorgestellt wird, soweit das Forschungszentrum Jülich GmbH zusammen mit Partnern sich diesen Aufgabenstellungen in den letzten Jahren gewidmet hat. Diesem Konzept steht heute das Konzept mit dem direktem Einsatz von Erdgas als Energieträger, insbesondere wegen der ebenfalls guten Emissionsbilanz, sehr nahe und wird auch weltweit mit vielen tausend Fahrzeugen realisiert - es sind jedoch, u.a. wegen der ungenügenden Speicherkapazität im mobilen System und den damit verbundenen unzureichenden Reichweiten, noch einige technische Probleme zu bewältigen.

Das Forschungszentrum Jülich GmbH (KFA) hat sich in diesem Zusammenhang mit den folgenden Aufgabenstellungen auseinandergesetzt:

- Analyse der Methanolerzeugungsverfahren und insbesondere Untersuchung der Methanolsynthese mit CO₂-reichen Gasen auf der Basis von Erdgas (Pilotanlagen) und der Flüssigphasensynthese (Studie)
- Untersuchung der Methanolerzeugung aus CO₂ und H₂ ohne direkten Einsatz von fossilen Energieträgern (Labor)
- Untersuchung der Synthese von Alkoholgemischen (Labor)

und Pilotanlagen) und deren Nutzung in Dieselmotoren als Substitutionskraftstoff (RWTH Aachen)

- Untersuchung der Alkoholnutzung:
die katalytische Verbrennung von Methanol und die Reformierung von Methanol zu wasserstoffreichen Brenngasen für Motoren oder Brennstoffzellen (Labor)
- Analyse und Beschreibung des jeweiligen Umweltpotentials und der Markteinführung (Studie)

Methanol wird weltweit mit einer Erzeugungskapazität von etwa 20 Mio t/a produziert, wobei die Weltmarktpreise für dieses Chemiemethanol keine Energiepreise darstellen. Die Erzeugungsverfahren sind Stand der Technik; dennoch gibt es Neuentwicklungen, die sich auf die Synthesegaserzeugung, die Verfahrensführung innerhalb der Synthese und die Katalyse der Synthese beziehen. Insgesamt ist für die Nachfrage und das Angebot an Methanolerzeugungsanlagen festzustellen, daß nicht immer Verfahren mit dem besten thermischen Gesamtwirkungsgrad am aussichtsreichsten sind; bei niedrigem Primärenergiepreis für Erdgas kann durchaus eine Anlage mit schlechtem thermischem Gesamtwirkungsgrad und damit auch niedrigen Investitionskosten für einen Methanolerzeuger am Ort der preiswerten Primärenergie von Interesse sein. Der Erdgasenergiekostenanteil kann unter bestimmten Voraussetzungen bis zu 50% der Methanolkosten ausmachen. Die KFA Jülich hat für den Bereich der Methanolerzeugung auf der Basis von Erdgas folgende Beiträge geleistet:

Die KFA hat das Verfahren der **Flüssigphasensynthese**, ohne Gasrückführung innerhalb der Synthese, in einer exergoökonomischen Verfahrensstudie untersucht. Dabei zeigte sich, daß die aufwendige Katalyse der Synthese mit ihren besonderen Anforderungen an die niedrigen CO_2 - und H_2O -Anteile im Synthesegas zwar eine selektive Methanolerzeugung ohne Kreislaufgaskompression erlaubt, aber der letztgenannte Vorteil gegenüber der konventionellen Synthese durch den Aufwand für die Synthesegasaufbereitung kompensiert wird (4.5.6).

Die KFA hat eine Laborarbeit zur Methode der **direkten Umwandlung des Methans in Methanol** im Verfahrensschritt einer partiellen Oxidation durchgeführt. Diese Grundlagenarbeit hat einen Weg aufgezeichnet, Methanol als Zwischenprodukt einer Methanoxidation zu isolieren. Diese mit Bezug auf die Kinetik sehr interessante Arbeit mußte aus Kapazitätsgründen eingestellt werden (Kapitel 4.5.4).

Die KFA hat im Pilotmaßstab die **Synthese von Methanol bei erhöhten Kohlendioxidpartialdrücken** im Synthesegas untersucht und im Reaktormodell (RWTH Aachen) abgebildet. Der erhöhte CO_2 -Anteil ergab sich durch Zugabe von Fremd- CO_2 vor der Synthesegaserzeugung bzw. vor der Synthese direkt ins Synthesegas. Konventionelle Verfahren arbeiten optimal bei CO_2 -Anteilen im Synthesegas von etwa 8 Vol.%, während in der KFA die Synthese mit bis zu 15 Vol.% CO_2 bei vergleichbarer Stöchiometriezahl von etwa $\text{SZ}=2,1$ beaufschlagt wurde. Durch

die verstärkte CO_2 -Hydrierung zu Methanol erniedrigte sich der C-Umsatz zu Methanol im Reaktor erheblich, so daß bei konventionellem Katalysatorsystem nur eine niedrigere Katalysatorbelastung bzw. ein größeres Kreislaufverhältnis innerhalb der Synthese diesen Effekt kompensieren konnten (Kapitel 4.5.5).

Die KFA hat daraufhin mit einem speziellen Katalysatorsystem die **CO_2 -Hydrierung zu Methanol** in einem Verfahrensschritt untersucht, weil man sich von diesem System verspricht, daß bei Vorhandensein von Wasserstoff - nichtfossil erzeugt - Kohlendioxid, das aus Industrieprozessen entsorgt werden muß, in einen flüssigen Energieträger Methanol eingekoppelt werden kann und so, bei Annahme weiter Bilanzgrenzen, durch die Methanolverbrennung keine zusätzliche CO_2 -Anreicherung in der Atmosphäre entsteht. Die Arbeit hat gezeigt, daß das eingesetzte Katalysatorsystem durch die verstärkte H_2O -Bildung beeinflusst wird; das heißt, es wurden Alterungserscheinungen und Abhängigkeiten der Katalysatoraktivität vom H_2O -Partialdruck im Labor-Differentialreaktor beobachtet, die unbedingt durch eine konsequente Katalysator- und Verfahrensentwicklung verbessert werden sollten. Die Methanolbildungsgeschwindigkeit im Differentialreaktor war bei kleinen H_2O -Partialdrücken mit etwa 1 g/gxh vergleichbar mit der eines konventionellen, integral betriebenen Systems (Kapitel 4.5.3).

In einer weiterführenden Verfahrensentwicklung wurde die **Synthese von Alkoholgemischen** und deren Nutzung in Dieselmotoren und als Oktanbooster im bleifreien Benzin betrachtet. Dabei versteht man unter einem Alkoholgemisch Methanol mit einem begrenzten Anteil an höheren Alkoholen; die Begrenzung der höheren Alkohole ergibt sich insbesondere bei der motorischen Verbrennung durch die verstärkte Rußbildung bei Alkoholen größer C_{10}OH . Bei den Alkoholgemischen als Oktanbooster liegt der Wert der höheren Alkohole in den im Vergleich zu Methanol höheren Heizwerten und der Eigenschaft, daß die Mischbarkeit mit Benzin gegenüber Methanol im Hinblick auf die Wassertolerierung verbessert wird.

Die KFA hat in Laborarbeiten in Zusammenarbeit mit der LURGI GmbH und mit europäischen Partnern in 2 EG-Projekten und in den Pilotanlagen der KFA im Rahmen eines Zusammenarbeitsvertrages mit der LURGI GmbH die **Synthese von Alkoholgemischen** unter Benutzung von zwei verschiedenen Katalysatorsystemen untersucht. Die Cu/Co- und Cu/Zn- Katalysatoren zeigten unterschiedliche Resultate mit Bezug auf die Alkoholverteilung, die Aktivität und die Nebenprodukte.

Die KFA hat auf der Basis von Laborarbeiten aufgezeigt, daß durch Auswahl des Katalysatorsystems und der Verfahrensparameter unterschiedliche Alkoholgemische erzeugt werden können; gleichzeitig kann man auf der Basis von Pilotanlagenergebnissen zeigen, daß die technische Durchführbarkeit der **Alkoholgemischherstellung für den Oktanbooster-Einsatz** nach dem OCTAMIX-Verfahren der LURGI gegeben ist. Da beim in der KFA untersuchten OCTAMIX-Verfahren mit einem niedrigen mo-

laren H_2/CO -Verhältnis am Reaktoreingang die Synthesegasherstellung durch Methanreformierung mit CO_2 und H_2O erfolgen muß (Pilotttest: $CH_4:CO_2:H_2O = 1:1,6:2,3$ in Nm^3/h), bietet dieser Prozeß die Möglichkeit, Fremd- CO_2 neben dem im Prozeß zurückgewonnenen Kohlendioxid (CO_2 -Produktion in der Synthese) für die Reformierung zu nutzen (Pilotttest: 77% Fremd- CO_2 und 23% rückgeführtes CO_2) oder auch Deponiegase mit einem hohen Anteil von Kohlendioxid neben Methan nach einem entsprechenden Gasreinigungsschritt für die Alkoholgemischherstellung einzusetzen (Kapitel 4.5.1 und 4.5.2).

Über die Nutzung derartiger Alkoholgemische wird separat berichtet, da diese Arbeiten an der RWTH Aachen am Lehrstuhl von Prof. Pischinger durchgeführt wurden. Die Nutzung der Alkoholgemische als Oktanbooster regeln heute Vorschriften in der BRD, in der EG und in den USA, wobei bis zu 3,7 Gew.% Sauerstoff in Form von Alkoholen dem Benzin zugesetzt werden dürfen (Anhang B).

In diesem Bericht wird auch die Nutzung von Methanol in Form der Methanolreformierung beschrieben, wobei die daraus resultierenden Synthesegase für die motorische Verbrennung und für die Nutzung als wasserstoffreiche Brenngase für Brennstoffzellen einzusetzen sind.

Die KFA untersucht den Einsatz von Methanol als Energieträger für die Erzeugung von wasserstoffreichem Brenngas für eine Brennstoffzelle; dabei können aus 1 kg/h Methanol (2,75 KW Heizwertbasis) und ca. 0,7 kg/h Wasser etwa 2 Nm^3/h Wasserstoff (3,1 KW Heizwertbasis) erzeugt werden. Nutzt man in der Niedertemperatur-Brennstoffzelle bei einem Wirkungsgrad der Zelle von 42% etwa 75% dieses Wasserstoffs für die Umwandlung (25% als Restgasenergie für die Reformierung), so entstehen ca. 2 kW elektrischer Strom. Ohne auf die besonderen Randbedingungen einer Methanolreformierung in Zusammenschaltung mit einer Brennstoffzelle hier einzugehen, soll nur abschließend festgestellt werden, daß trotz des bekannten Reaktionssystems der Methanolreformierung gerade wegen der schnellen Verfügbarkeit (Anfahrverhalten) und wegen des dynamischen Betriebs in Verbindung mit der Abwärmenutzung aus der Brennstoffzelle für die Verfahrenstechnik der Methanolreformierung noch eine Reihe von Problemen gelöst werden müssen. Dies wird u.a. im Brennstoffzellenprogramm der KFA z. Zt. im IEV bearbeitet.

Im Rahmen der Arbeiten im Forschungszentrum Jülich GmbH zur Herstellung und Nutzung von Energiealkoholen wurden und werden auch die Umweltaspekte dieser Energieträger analysiert, abgegrenzt gegenüber anderen Energieträgern und im einzelnen beschrieben. Die Ergebnisse sind Bestandteil dieses Berichts, insbesondere in der Einleitung und in verschiedenen Kapiteln wie auch im Anhang A mit der Beschreibung der besonderen Problematik der photochemischen Oxidantien.

Die zu erwartenden externen Kosten der Schadstoffemissionen, zu denen nicht nur CO_2 , sondern auch CO , NO_x , C_nH_m und andere Emissionen sowie die daraus entstehenden Sekundärschadstoffe gehö-

ren, zwingen den Gesetzgeber der BRD zu handeln; dies gilt insbesondere für die durch den Verkehr verursachten Umweltschäden, die trotz erster gesetzlicher Maßnahmen (z.B. Katalysatoreinführung) wegen der weiter anwachsenden Zahl zugelassener Fahrzeuge steigen.

Im Rahmen eines dem BMFT zur Verabschiedung vorgelegten Programms, an dem die KFA beteiligt sein wird, sollen Emissions- und Immissionsbilanzen für Europa auf der Basis einer zunehmenden Einführung von Methanol als Energieträger im Verkehr untersucht (KFA) und weitere technische Details für die Einführung von Methanol im Verkehr optimiert (Industrie) werden.

Die Industrie arbeitet weiter an der Verbesserung der Methanolsyntheseverfahren für die verschiedenen Randbedingungen der Primärenergieversorgung. Hier sollte die KFA die von ihr angefangenen Arbeiten zur direkten CO₂-Hydrierung zu Methanol fortsetzen und die Industrie bei der Bereitstellung von Katalysatoren und bei der Diskussion der Verfahrenstechnik einschalten, wozu sich die Industrie auch bereit erklärt hat. Mit diesem Verfahren ohne direkte Nutzung fossiler Primärenergieträger - unter Nutzung von CO₂ z.B. aus den Rauchgasen von GuD-Kraftwerken und unter Nutzung von Wasserstoff aus der Elektrolyse (mit Strom auf der Basis von Solar- oder Kernenergie) - und der motorischen Nutzung von Methanol wird ein Baustein zur Verbesserung der globalen Situation des Treibhauseffektes bearbeitet, weil kein zusätzliches CO₂ bei der Herstellung und Nutzung von Methanol in die Troposphäre entlassen wird; ein gleichlautendes Argument für Verfahren ohne zusätzliche CO₂-Emissionen ist auch auf die Erzeugung und Nutzung von Bioalkoholen als Kraftstoffe anzuwenden, wenn man die Bilanzgrenzen für die Betrachtung der CO₂-Emissionen weit genug zieht.

Eine Nutzung von Methanol ist durch die Möglichkeit der Erzeugung von wasserstoffreichen Brenngasen für Brennstoffzellen gegeben. Die Entwicklung muß dabei nicht nur auf die Methanolreformierung und die Brennstoffzelle, sondern insbesondere auch auf die Wechselwirkung dieser beiden verfahrenstechnischen Einheiten beim Verbund in mobilen Systemen bzw. im Notstromaggregat ausgerichtet sein. Dabei zeichnet sich Methanol unter den "sauber verbrennenden" Energieträgern im Vergleich zu Wasserstoff und Erdgas durch eine gute energetische Speicherkapazität aus.

So wird Methanol als Energieträger im Verkehr von morgen infolge einer neuen Umweltgesetzgebung und wegen der bereits heute zwar verbesserungsfähigen, aber verfügbaren Technik bei Herstellung, Transport, Speicherung und Nutzung von Methanol in seiner Bedeutung vor Erdgas, Wasserstoff und Elektrizität, die nach dem Übergang sicher eine wichtige Rolle spielen werden, einzuordnen sein.

6. Anhang A: Photochemische Oxidantien in der Troposphäre

Bei der Beschreibung der Wirkungsketten von Emissionen aus dem Verkehr nehmen die Sekundärschadstoffe und insbesondere die photochemischen Oxidantien, die sich in der bodennahen Troposphäre durch verschiedene Reaktionsmechanismen bilden, eine besondere Rolle ein.

6.1 Einleitung

Das Umweltbundesamt (1983) gibt in seinem Bericht 5/83 (S.8 ff) eine Definition für die in diesem Anhang anzusprechenden Oxidantien, deren Bedeutung für die Umwelt zu diskutieren ist:

Unter Oxidantien und photochemischen Luftverunreinigungen im weiteren Sinne kann man die Palette der unter dem Einfluß des Sonnenlichtes gebildeten Reaktionsprodukte der Spurengase Stickstoffoxide und Kohlenwasserstoffe verstehen. Zu diesen Produkten gehören als wichtigste Bestandteile Ozon, Peroxiacetylnitrate (PAN) und andere organische Peroxiverbindungen, höhere Oxide des Stickstoffs, Aldehyde und Ketone sowie freie und aerosolgebundene anorganische und organische Säuren.

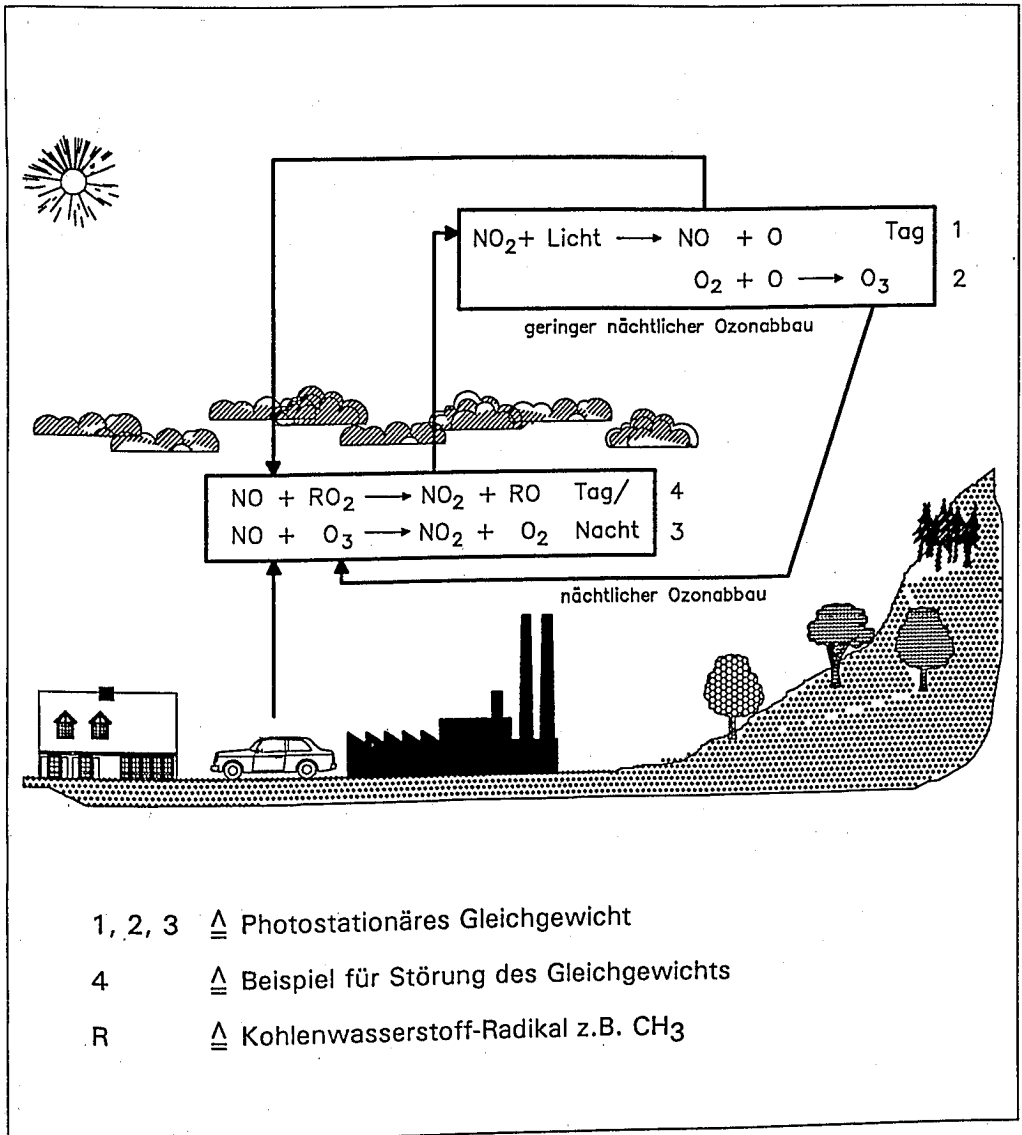
(...) Als Vorläufer werden Verbindungen bezeichnet, die unter Sonnenlichteinfluß über zahlreiche Reaktionsschritte zur Bildung von Oxidantien beitragen. Dazu gehören die Stickstoffoxide NO und NO₂ (N₂O spielt keine Rolle als Vorläufer) sowie als weitere notwendige Vorläufer organische Verbindungen, welche durch OH-Radikale, O-Atome und Ozon angegriffen oder durch das Ozon zerlegt werden.

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften einiger wichtiger Oxidantien lassen sich wie folgt beschreiben:

Ozon (O₃) ist unter Normalbedingungen ein blaues Gas mit intensivem, die Schleimhäute reizendem Geruch, als Flüssigkeit ist es explosiv. Ozon ist nur wenig wasserlöslich. Ozon ist eines der stärksten Oxidationsmittel. Eine ausführliche Beschreibung des Wirkungsscharakters von Ozon ist in den VDI-Richtlinien 2310 von April 1987 und bei EMONTS (1989) nachzulesen.

PAN ist unter Normalbedingungen eine farblose, hochexplosive Flüssigkeit; PAN ist in Wasser kaum löslich, dafür aber in organischen Substanzen.

Abb. 1: OZON-BILANZ IN DER BODENNAHEN TROPOSPHÄRE

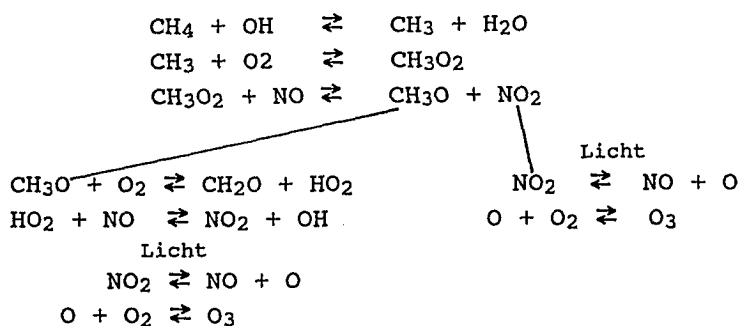


Quelle : nach MURL (1989)

6.2 Reaktionsmechanismen

Nach SATORIUS (1987) ist molekularer Sauerstoff in der Atmosphäre ausreichend vorhanden, und es kommt in Bezug auf die Ozonbildung auf die Bereitstellung von atomarem Sauerstoff an. Atomarer Sauerstoff kann - überwiegend in der Stratosphäre - durch Photodissoziation des Ozon oder - überwiegend in der Troposphäre - durch Photodissoziation des NO_2 entstehen. Da die natürlichen und anthropogenen NO_x -Quellen im wesentlichen NO abgeben, besteht ein bedeutender Reaktionsschritt darin, NO zu NO_2 durch chemische Umsetzung zu oxidieren. In der anthropogen mehr oder minder belasteten Atmosphäre erfolgt die NO-Oxidation sehr wesentlich über den Abbau von CH_4 und CO.

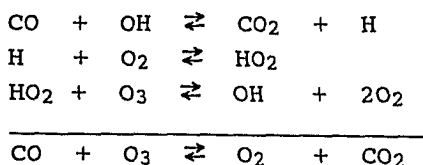
Nach SATORIUS (1987) gilt:



Dabei werden pro umgesetztes Molekül Methan zwei Moleküle Ozon gebildet. Nach vergleichbarem Reaktionsmuster erfolgt auch der Abbau anderer organischer Verbindungen, wie sie in der verschmutzten Luft vorkommen. Die organischen Verbindungen liegen zwar in kleineren Mischungsverhältnissen als beim Methan in der Troposphäre vor; ihre Photoreaktivität ist dafür aber wesentlich höher.

Die photochemische Ozonbildung in einem Luft-Stickstoffoxid-Kohlenwasserstoff-Gemisch braucht mehrere Stunden bis hin zu 2 Tagen, um ein lokales Ozonmaximum zu erreichen (HABER et al. 1987).

Bei NO_x -Konzentrationen in der Troposphäre unterhalb 10 ppt wird Ozon durch photochemische Oxidation nicht mehr produziert. Diese niedrigen NO_x -Konzentrationen unterhalb 10 ppt werden in der Nordhemisphäre der Erde jedoch größtenteils überschritten. Bei nachlassender Sonneneinstrahlung kann Ozon in den Gebieten mit starken Emissionen durch Oxidation von NO und in den weiter entfernt liegenden Gebieten langsam mit CO abgebaut werden. Der Abbau von Ozon in sauberer Luft erfolgt aber wesentlich langsamer (um einen Faktor von ca. 4000) als die Ozon - Produktion in schadstoffreicher Luft (Deutscher Bundestag 1988):



Insgesamt ergeben sich starke Tages- und Jahresschwankungen sowie lokale Unterschiede für die Ozon-Konzentrationen in der Troposphäre, bedingt durch die Emissionsquellen, die kurzweilige Sonneneinstrahlung und andere meteorologische Faktoren. Das kann dazu führen, daß in den emissionsbelasteten Gebieten die Konzentrationen der Oxidantien in den frühen Nachmittagsstunden vor allem im Sommer hoch sind und geringe Konzentrationen in der Nacht vorliegen, weil hier der Abbau über NO erfolgen kann; in den wenig belasteten Gebieten bleibt Ozon länger stabil; die Höchstwerte sind niedriger, die Tagesmittelwerte jedoch meist höher als in belasteten Gebieten (Abb.1).

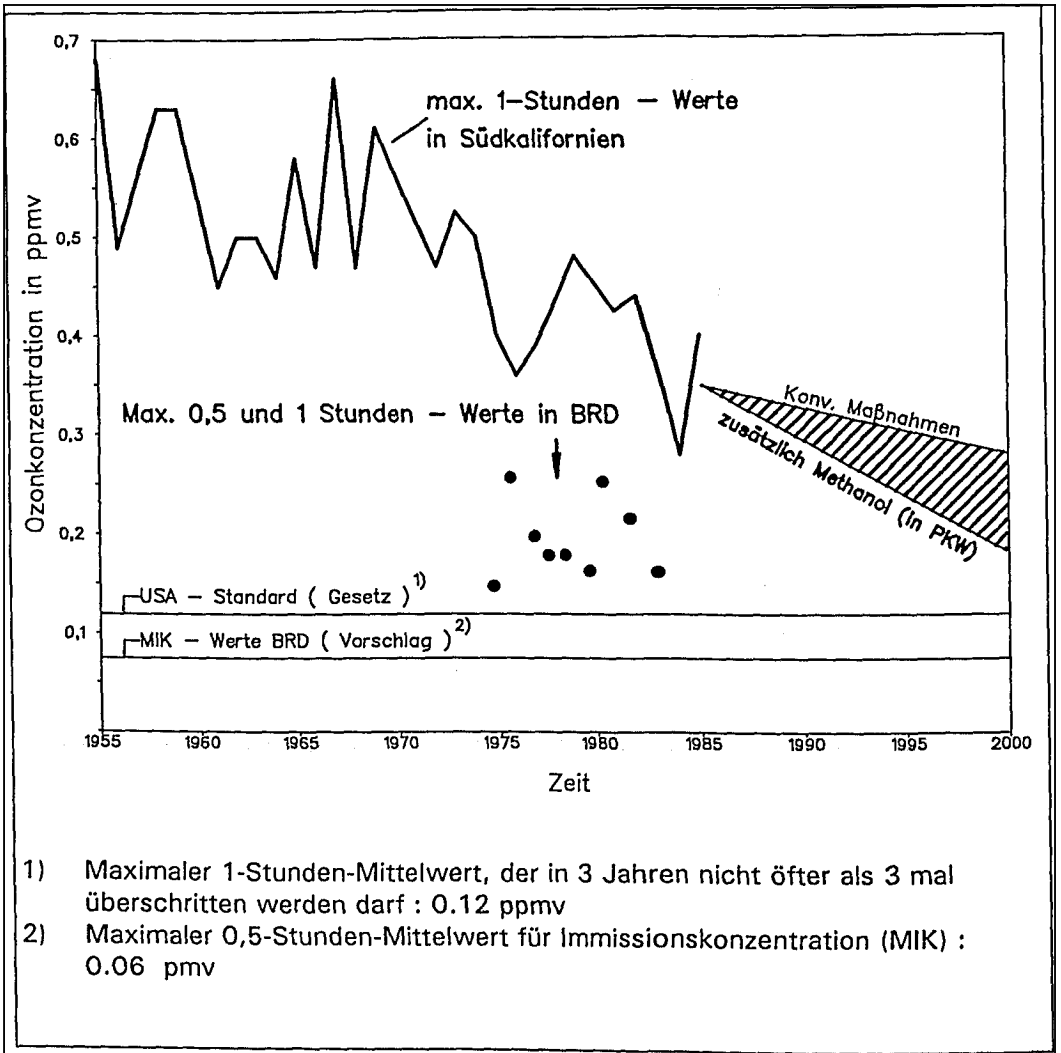
VOLZ, SMIT und KLEY (1985) stellen im Rahmen eines Vortrages über "Klimatologie und Chemie des troposphärischen Ozons: Natürliche Bilanz und anthropogener Einfluß" fest, daß Ozon in Ergänzung zu seinen oben genannten Eigenschaften wegen seiner Absorption der infraroten Strahlung zum Treibhauseffekt beiträgt, direkt und indirekt wegen seiner oxidativen Wirkung Spurengase abbaut und gerade wegen dieser oxidativen Eigenschaft auch eine Toxizität für Pflanzen, Tiere und Menschen aufweist. Dabei wird gesagt, daß die Photosynthese einiger Pflanzen schon bei Ozon-Konzentrationen von etwa 100 ppb behindert wird. Einfache Modellbetrachtungen der Autoren zeigen auf, daß die "potentielle Beeinflussung des troposphärischen Ozons in erster Linie auf eine Erhöhung des troposphärischen NO_x zurückzuführen ist". Dabei weiß man nach Ansicht der Autoren, "daß die NO_x-Konzentration bei mittleren nördlichen Breiten in heutiger Zeit gegenüber der vor etwa 100 Jahren stark erhöht ist" und der präindustrielle Methangehalt der Troposphäre mit 60 ppb sehr hoch ist (ebenso der natürliche Anteil der troposphärischen CO-Belastung), so daß sich eine Störung durch anthropogene Kohlenwasserstoffe in diesem Zusammenhang nicht mehr stark bemerkbar macht.

6.3 Oxidantien in der BRD

Im VDI-Bericht Nr. 500 (1983, S.23 ff) wird gerade auf diesen für die Ozonbildung wichtigen Zusammenhang zwischen den NO_x- und Kohlenwasserstoffkonzentrationen einerseits und die sehr unterschiedlichen Reaktivitäten der organischen Verbindungen andererseits hingewiesen.

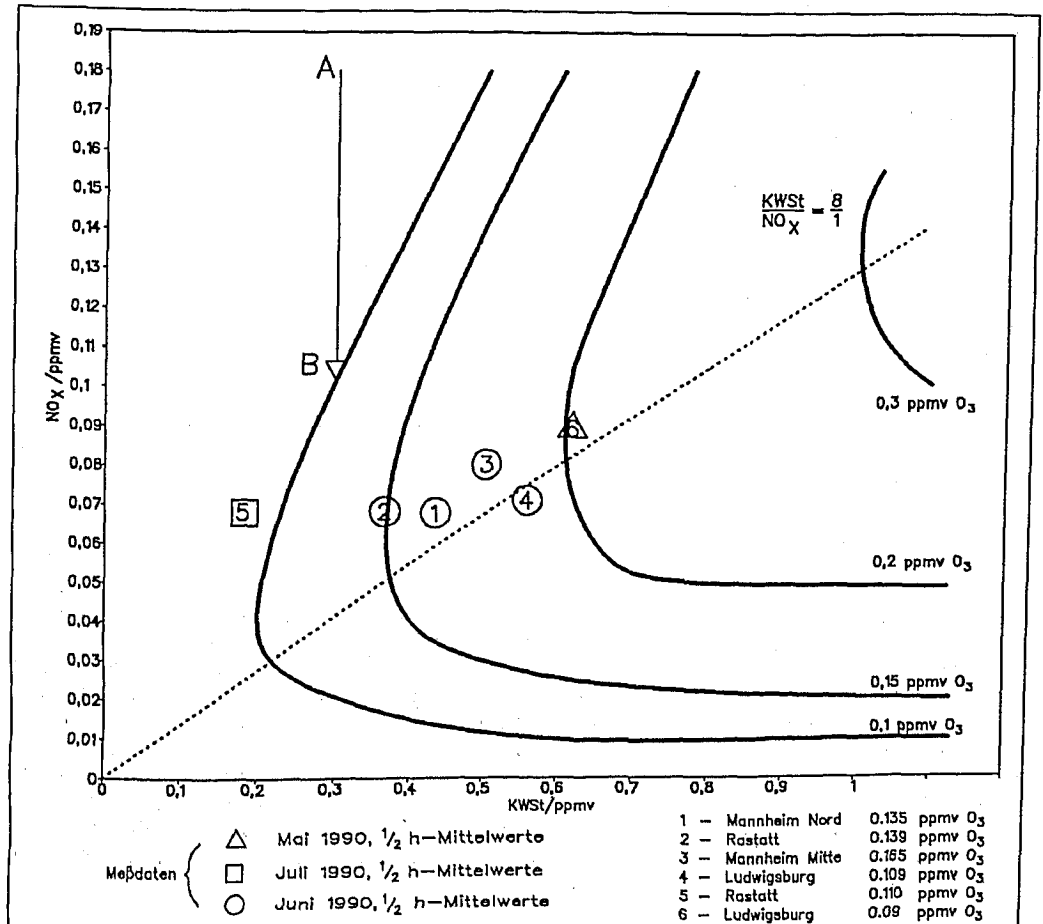
Abbildung 3 gibt einen Zusammenhang zwischen NO_x und KWSt als Vorläuferstoffen und Ozon und PAN als Oxidantien auf der Basis von Versuchsdaten aus der Smogkammer und von Modellrechnungen wieder; dabei sind die Ozonangaben stündliche Maximalwerte, wobei eine bestimmte KWSt-Mischung dieser Betrachtung zugrunde liegt. In Abbildung 3 sind 1/2h-Mittelwerte auf der Basis von Messungen in Baden-Württemberg im heißen Sommer 1990 eingetragen und die entsprechenden Ozon-Konzentrationen angegeben. Alle Daten liegen in einem Bereich, in dem sowohl die NO_x-Emissionsreduktion als auch die KWSt-Emissionsreduktion in der bodennahen Troposphäre mit Bezug auf die Ozonbildung Vorteile bringen würde.

Abb. 2: OZON-KONZENTRATION IN DER ATMOSPHÄRE



Quelle : nach ACUREX (1987:71) und HABER et al. (1987:236)

Abb. 3: DARSTELLUNG DER O₃-KONZENTRATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DEN VORLÄUFERSTOFFEN NO_x UND KWST (1/2h-Mittelwerte)



Quelle : nach BRUCKMANN (1983)

LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG
(1990)

6.4 Ozon-Konzentrationen in der BRD

Die lokalen Maximalwerte für die bodennahen Ozon-Konzentrationen in der BRD liegen zwar deutlich unter den in Südkalifornien gemessenen Konzentrationen, dennoch sind sie nicht unbeträchtlich (Abbildung 2). Für die USA gilt ein Ozon-Standard von 0.120 ppm, und für die BRD wird vom VDI ein 0,5-Stunden-Mittelwert von 0.060 ppm vorgeschlagen. Maßgebend für die Bemessung der Grenzwerte sind Wirkungsbefunde der photochemischen Oxidantien (NO_2 , O_3 , PAN, HCHO) beim Menschen. Sie beziehen sich auf Augenreizung und Irritation der oberen Atemwege, wobei die 0.5- oder 1-Stunden Mittelwerte entscheidend sind und nicht die Jahresmittelwerte. Der empfohlene Standard mit 0.060 ppm als maximale Immissionskonzentration - MIK - liegt unterhalb des Standards für den Arbeitsplatz - MAK - von 0.100 ppm (Abb.2).

KLEY äußerte auf einem internationalem Ozon-Symposium in Göttingen (REIDT, 1988), daß die Menschen vor 100 Jahren einer Ozon-Konzentration von höchstens 20 ppb ausgesetzt waren. Abbildung 2 zeigt einige 1/2- und 1-Stunden-Mittelwerte für die BRD, die bis zu 0.270 ppm betragen haben; die entsprechenden Jahresmittelwerte lagen unterhalb 0.100 ppm, aber oberhalb 0.030 ppm; dabei ist festzuhalten, daß durchaus in emittenten-fernen Regionen noch relativ hohe Ozonbelastungen wegen der o.g. Wechselvorgänge auftreten.

Übereinstimmend wird in der Literatur festgestellt, daß der Anstieg der Ozon-Konzentrationen in der Troposphäre auf menschliche Aktivitäten zurückzuführen ist und nicht mit verstärktem Einfließen von natürlichem Ozon aus der Stratosphäre begründet werden kann. Also müssen entsprechende Analysen der energierelevanten Emissionen erfolgen und daraus Schlußfolgerungen für entsprechende Vorsorgestrategien gezogen werden. Im Umweltgutachten 1987 (HABER 1987) wird festgestellt, daß "eine stichhaltige Begründung von Maßnahmen gegen Emittenten bestimmter Vorläuferstoffe langjährige, fortlaufende Feldmessungen der Oxidantien und der Vorläufer-Konzentrationen voraussetzt, unter Berücksichtigung chemischer Reaktionen und meteorologischer Einflußgrößen"; dabei sind Modellrechnungen der Ausbreitung und Umwandlung von Luftschadstoffen unerlässlich.

6.5 Ozonbildung durch Emissionen im Verkehr

In Tabelle 1 sind nach kalifornischen Messungen an PKWs und Modellrechnungen die Emissionen für verschiedene Kraftstoffe und die aufgrund unterschiedlicher Kohlenwasserstoff- und Stickoxidemissionen modellmäßig errechneten Ozon-Konzentrationen unter Zugrundelegung eines definierten Klimas dargestellt. Für die Tests mit Benzin und Methanol als Energieträger (M-100 und M-85) wurden sogenannte "Flexible Fuel Vehicles" (FFV) benutzt, die weder für die Benutzung von Benzin noch für die Methanolnutzung optimiert sind. So fällt bei den Werten für M-100 die hohe Methanol- und Formaldehydemission auf; sie hängt mit dem den Tabellenwerten zugrundeliegenden Fahrzyklus FTP-75 zusammen, der kaltstartbetont durchgeführt wird und bei dem selbst ein eingebauter Oxidationskatalysator gerade beim Start nur bedingt funktionsfähig ist. Abhilfe insbesondere für den Kalt-

startbereich kann hier nur eine Oxidationskatalysator-Vorheizung bzw. die Benutzung von Benzinanteilen wie beim M-85-Betrieb schaffen; auch ein Direkteinspritzer, als Magermotor hoch verdichtet und mit einer Glühzündung ausgerüstet, kann hier für M-100 vorteilhafte Emissionsdaten liefern (siehe Entwicklung: EPA-USA, VW-Wolfsburg, FEV-Aachen). Aus Tabelle 1 geht auch hervor, wie günstig bzgl. der Emissionen und der daraus folgenden Ozonbildung der Einsatz von komprimiertem Erdgas als Kraftstoff im Gasmotor ist.

Tab. 1: FAHRZEUGEMISSIONEN BEI UNTERSCHIEDLICHEN KRAFTSTOFFEN FÜR VERGLEICHBAREN FAHRZEUGTYP (NICHT JEWEILS OPTIMIERT) UND FAHRZYKLUS (FTP-75 USA) in mg/Meile (A) und mg O₃/Meile (B) nach Modellrechnungen
Quelle: nach MAUSBECK (1990a)

	BENZIN		M-100		M-85		CNG		LPG	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Summe: KWSt	332	559	17	29	65	116	182	111	191	221
Methanol	0	0	504	201	156	62	0	0	0	0
Formaldehyd	8	42	35	217	22	138	4	27	8	49
Sonstige	7	21	1	3	4	10	2	6	2	5
Summe: C-Komponenten ohne CH ₄ , CO, CO ₂	347	622	557	450	247	326	188	144	201	275
CH ₄	78	-	21	-	44	-	1803	-	46	-
CO	1359	-	1470	-	1006	-	71	-	1402	-
NO _x	660	-	485	-	451	-	438	-	273	-

Im "CLEAN FUELS REPORT" (SINOR 1990) vom September 1990 wurde über Modellrechnungen berichtet, bei denen die Ozonbildung in Abhängigkeit vom Verhältnis der Konzentrationen KWSt und NO_x dargestellt wurde:

Tab. 2: - OZONBILDUNG FÜR VERSCHIEDENE SZENARIEN
 (Max. 1h-Mittelwerte O₃ in ppmv)
 Quelle: SINOR (1990)

KWSt/NO _x	6	10	15
Basis Benzin PKW	0,180	0,180	0,300
Opt. Benzin PKW	0,154	0,177	0,298
FFV - M-85	0,170	0,179	0,309
FFV - M-100	0,141	0,176	0,308
Opt. M-85	0,132	0,175	0,304
Opt. M-100	0,120	0,173	0,304
Keine KWSt-Emiss.	0,074	0,152	0,274

Bei hohen KWSt/NO_x-Verhältnissen erkennt man, daß die verschiedenen Kraftstoff- und Antriebskonzepte bzgl. der maximalen Ozonkonzentrationen nicht viel bewirken und bei niedrigen Verhältnissen die Versionen optimaler M-85- und M-100-Konzepte sehr ähnlich sind, aber deutlich niedriger als die optimierte Benzin-Version. Das bedeutet, daß die Aussagen über Ozonbelastungen und entsprechende Konzepte zur Abänderung der Situation nur lokal diskutiert werden können und die Ozonbelastung städtischer Bereiche mit hohen Kohlenwasserstoffemissionen bei gleichzeitig nicht so hohen Stickoxidemissionen nicht durch die Einführung von Methanolfahrzeugen reduziert werden kann. In Anhang A werden in Abbildung 3 Meßdaten aus der BRD dargestellt, bei denen das Verhältnis KWSt/NO_x etwa 8 beträgt.

7. Anhang B: Verbesserung konventioneller Otto-Kraftstoffe

7.1 Einleitung

In der folgenden Darstellung sollen die verfügbaren Möglichkeiten aufgezeigt werden, konventionelle Kraftstoffe dadurch zu verbessern, daß man Alkohole und Ether zumischt. Gleichzeitig muß die heute verfügbare Abgas-Katalysatortechnik auf dem Markt umfassend zum Tragen kommen und diese Technik durch vorgeheizte Katalysatorsysteme insbesondere beim Kaltstart verbessert werden.

Erst danach wäre die Einführung sauberer Energieträger - Alkohole aus Erdgas und Biomasse, CO₂-frei erzeugter Wasserstoff, "Compressed Natural Gas" (CNG) und Strom im Verkehr - vorzusehen. Die Wertung dieser sauberen Energieträger ergibt sich aus der jeweiligen Marktsituation, aus der Betrachtung der gesamten Energieketten vom Primärenergieträger bis hin zur Wirkung der Abgase in der bodennahen Troposphäre und aus den Immissionsmodellrechnungen für große Regionen. Die folgenden Ausführungen beziehen sich nur auf die Verbesserung konventioneller Kraftstoffe durch Zumischung von Alkoholen und Ether.

Ziel für eine Kraftstoffverbesserung:

- Herstellung von bleifreiem Kraftstoff;
- Emissionssenkung durch Verminderung der Abgasemissionen (Motorkonzept, Katalysator);
- Emissionssenkung durch Reduktion der Verdunstungsverluste (Kraftstoffspezifikation und Motorkonzept);
- Herstellung von klopfesterem Kraftstoff wegen der Entwicklung von Motoren mit höherer Verdichtung und damit besserem Wirkungsgrad;
- Ausgleich der schlechter werdenden Qualität des Primärenergieträgers Öl durch mehr Aufwand in der Verfahrenstechnik (katal. Reformieren, Alkylierung etc.) oder durch Zugabe von Additiven.

7.2 Bleifreier Kraftstoff

Die Einführung von bleifreien Kraftstoffen, ausgehend von einem Bleigehalt von z.B. 0,4 g/l, führte zu einer Reduktion der Oktanzahlen um 6 Punkte (TORCK 1988). Da in Europa schon teilweise bleifreies Benzin angeboten wird, resultiert daraus ein hoher Bedarf an klopfesten Kraftstoffen ohne Bleizusätze. Dieser Bedarf kann z.B. in den USA zum Teil dadurch gedeckt werden, daß die Prozesse in der Raffinerie bei größerem Aufwand modifiziert werden; die Herstellung hochklopfesterer Otto-Kraftstoffe in der Raffinerie bedeutet die Produktion eines größeren Anteils an Diesel und an Heizölen. Immerhin führt diese Möglichkeit in den USA dazu, bis auf 1,5 ROZ-Punkte die Kraftstoffspezifikationen (USA Regular: 88 ROZ) zu erfüllen. In Ergänzung müssen dem Kraftstoff hochklopfeste Komponenten in Form von Ethern und/oder Alkoholen zugesetzt werden, um den geforderten Spezi-

fikationen zu entsprechen (siehe Tab.1 und 2). Diese Blendkomponenten sind gleichzeitig verträglich mit Bezug auf den Abgaskatalysator, sie bieten in geringem Maße Vorteile mit Bezug auf die Umweltbelastung, u.a. weniger CO wegen des Sauerstoffs in den Blendkomponenten, und sie tragen in der Formulierung der EG-Richtlinie (Tab. 2) "zur Einsparung von Rohöl durch die Verwendung von Ersatzkraftstoffen im Benzin" bei.

Verträglich für die heute auf dem Markt verfügbaren Motoren sind Benzin/Alkohol-Gemische bis zu einem Methanolgehalt von 3 Vol.% und Benzin/Ether-Gemische bis zu einem Ethergehalt von 10 Vol.% oder, anders ausgedrückt, Benzin/Alkohol/Ether-Gemische bis zu einem Sauerstoffgehalt von 2,5 Gew.% und unter besonderen Bedingungen auch bis zu 3,7 Gew.% (Tab. 2).

7.2.1 "Reformulated" Kraftstoff

Auf die Ankündigung der amerikanischen Behörden im Jahre 1989, verstärkt Alternativkraftstoffe auf dem Energiemarkt einzuführen (Methanol, CNG), hat die Ölindustrie mit der Einführung sogenannter "Reformulated" Kraftstoffe geantwortet (CHEM. RUND-SCHAU 1989). Dabei soll die Kraftstoffspezifikation wie folgt verändert werden (LUDLOW 1989):

- Reduzierung der niedrigsiedenden KWSt,
- Senkung des C-Gehaltes im Kraftstoff durch Herausnahme von Aromaten,
- Reduzierung von KWSt mit hoher photochemischer Photoreaktivität (höhere Olefine) und
- Zumischung von Alkoholen und Ether zum Kraftstoff, um den Wasserstoffanteil im Kraftstoff zu erhöhen, um die Photoreaktivität zu erniedrigen, um den Sauerstoffanteil zu erhöhen (daraus folgen u.a. niedrigere CO-Emissionen) und um die Klopfestigkeit zu verbessern.

7.2.2 Methanol/Benzin-Blend

Methanol (MeOH) allein kann als Blendkomponente die angestrebten Kraftstoffspezifikationen nicht erfüllen. MeOH als Blendkomponente führt in Anwesenheit von Wasser (1000-ppm-Bereich) zur Phasentrennung zwischen Benzin und Methanol. Eine Kompensation dieses Effektes erfolgt durch Zugabe höherer Alkohole:

- OXINOL (ARCO Chem.)
50 Vol.% MeOH und
50 Vol.% TBA (Tertiärbutanol) als Blendgemisch.

MeOH (und auch Ethanol) als Blendkomponente verändert das Siedeverhalten des Kraftstoffgemischs in der Weise, daß im Vergleich zum reinen Benzin mehr Anteile verdampfen und MeOH mit niedrigsiedenden KWSt azeotrope Gemische bildet, für die die Siede-

temperatur unterhalb der Siedetemperatur der einzelnen Komponenten liegt. Eine Kompensation dieses Effektes kann erfolgen durch:

- Herausnahme von BUTAN -
bei + 5 Vol.% MeOH folgt daraus -3,6 bis 5,8 Vol.%
Butan
- Zugabe von Tertiärbutanol (TBA) -
bei + 3 Vol.% MeOH folgt daraus + 3 Vol.% TBA

MeOH als Blendkomponente im Benzin erniedrigt den Heizwert. Die Verringerung des Heizwertes gegenüber Benzin fällt bei der Zugabe eines Alkoholgemisches, das neben Methanol auch höhere Alkohole enthält, schwächer aus. MeOH als Blendkomponente ist ein guter Oktanzahlverbesserer (Booster), siehe Tabelle 1.

MeOH ist heute die preiswerteste Blendkomponente und wegen der Herstellung aus Erdgas auch hinreichend verfügbar. Allerdings müssen bei der Bewertung auch die notwendigerweise zuzumischenden Komponenten berücksichtigt werden, die für den Fall größeren Bedarfs nur unter erheblichem Aufwand hergestellt werden können. Unter anderem leitet sich aus dieser Argumentation die Herstellung von Alkoholgemischen in einem Verfahrensschritt ab, wie er zum Beispiel im Verfahren der Firma LURGI für OCTAMIX (KÖNIG 1985) und im Verfahren des L'Institute Français du Pétrole (COURTY/ CHAUMETTE 1987) vorgesehen ist.

7.2.3 MTBE/Benzin-Blend und OCTAMIX/Benzin-Blend

Der Sauerstoffanteil im Kraftstoff wurde erhöht: z.B. in Colorado (USA) vom 1.1.90 an auf mindestens 2 Gew.%, um eine Reduktion insbesondere der CO-Emissionen zu bewirken.

Konzept: 11 Vol.% MTBE (Methyltertiärbuthylether) oder
5 Vol.% OCTAMIX (z.B.: 70 Vol.% MeOH und
30 Vol.% höh. Alkohol)-Zugabe zum Benzin
(KREIS 1988; GARIBALDI 1988)

Beide Blendkomponenten erfüllen die technischen Spezifikationen für einen Motorkraftstoff. OCTAMIX besitzt gegenüber Methanol bei Zumischung zu Benzin eine verbesserte Wasserlöslichkeit, einen niedrigeren Reid-Dampfdruck, der in der Größenordnung von Benzin liegt, und eine deutlichere Erhöhung der Oktanzahl, wobei die o.g. Volumenanteile für OCTAMIX gegenüber MTBE zu einer niedrigeren Oktanzahlverbesserung führen. MTBE ist mit allen Kraftstoffen mischbar, und es tritt bei Zumischung von Wasser keine Phasentrennung auf. Dies ist bei OCTAMIX auch so lange der Fall, wie der Anteil im Kraftstoff nicht mehr als 3 Vol.% beträgt.

Die max. Sauerstoffkonzentration im Benzin ist, wie der EG-Richtlinie lt. Tab. 2 zu entnehmen ist, in Europa auf 3,7 Gew.% begrenzt, wenn konventionelle und nicht modifizierte Motoren eingesetzt werden. Bei gefordertem steigendem Sauerstoffanteil (größer 2 Gew.%) im Benzin durch eine Verordnung ist OCTAMIX unter Umständen das bessere Blendgemisch, weil der Sauer-

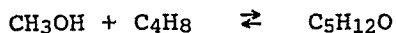
stoffgehalt beim OCTAMIX (43 Gew.%) höher als bei MTBE (18 Gew.%) als Blendkomponente ist und damit das Ziel mit geringeren Mengen erreicht werden kann. Wollte man das Ziel mit MTBE erreichen, müßten sehr große Mengen an MTBE produziert werden (siehe Punkt 3).

7.2.4 Ethanol/Benzin-Blend

Ethanol (EtOH) als Blendkomponente bewirkt weniger Korrosionsprobleme als MeOH und weniger Mischprobleme mit Benzin in Anwesenheit von Wasser. In Brasilien wird Ethanol als Vollkraftstoff und als Blendkomponente zum Strecken der Benzinvorräte, aber auch als Oktanbooster verwendet (siehe Punkt 4) (KREIS 1988).

7.3 Herstellung von MTBE und höheren Ethern

Methyltertiärbutyl-Ether wird aus Methanol und Isobuten hergestellt:



Isobuten entsteht in der Petrochemie bei der Naphta-Dampf-Reformierung und in der Raffinerie beim Prozeß des katalytischen Crackens. Ein weiterer Anteil des Isobutens kommt aus der Umwandlung von Isobutanol (2) - TBA - und ein geringer Anteil aus der Umwandlung von Butan aus der Raffinerie bzw. aus dem Erdgas. Insgesamt wurden 1989 weltweit 7,5 Mio Tonnen/a MTBE hergestellt (SHELL 1990); diese Menge steht im direkten Zusammenhang mit der Einführung bleiarmer bzw. bleifreier Kraftstoffe sowie in Konkurrenz zum direkten Einsatz von Methanol in Verbindung mit Lösungsvermittlern (Alkoholen) bzw. mit Alkoholgemischen wie OCTAMIX. Dabei spielt der Methanolpreis für den direkten Einsatz als Booster und zur Erzeugung von MTBE als Booster eine besondere Rolle (TORCK 1988; MAYS 1988).

7.4 Heutige Marktsituation (1988) für Blendkomponenten

BRASILIEN:	Gasohol: 22% EtOH im Benzin (EtOH als Vollkraftstoff)
KANADA	: 4,75% MeOH + 4,75% Isopropanol im Benzin 5 bis 10% EtOH im Benzin
BRD	: MTBE bis 11 Vol.% im Benzin (92 ROZ) und bis 15/18 Vol.% im Super bzw. Super Plus (98 ROZ für Super Plus)
USA	: 10% EtOH (3,7 Gew.% Sauerstoff) im Benzin 11% MTBE (2,0 Gew.% Sauerstoff) im Benzin

7.5 Umweltvorteile für Blends

Die oben diskutierten Blendkomponenten bewirken vorrangig die Reduktion der Bleizusätze im Kraftstoff und haben obendrein den Vorteil, den Benzolgehalt des Kraftstoffs und, wegen des Sauerstoffanteils in den verschiedenen Blendkomponenten, auch den CO-Gehalt der Abgase zu senken. In den USA werden in verschiedenen Staaten Gesetze zur Reduzierung der CO-Emissionen von Verbrennungsmaschinen vorbereitet. Zusätze von Oktanboostern (wegen der oben erwähnten Bleireduzierung im Kraftstoff) haben

immer dann auch eine positive Auswirkung auf die CO-Emissionen von Fahrzeugen, wenn diese Zusätze bzw. Blendkomponenten mehr oder weniger Sauerstoff enthalten. Alkoholgemische wie OCTAMIX enthalten etwa 43 Gew.% Sauerstoff, während MTBE 18 Gew.% Sauerstoff enthält. Allgemein kann man sagen, daß der Zusatz von 2 Gew.% Sauerstoff zum Kraftstoff in Form von Alkoholen und Ethern die CO-Emissionen um 20-30% senken kann (TORCK 1988).

Die Rolle von Methanol als Oktanbooster wurde ausführlich dargestellt. Dennoch sollte an dieser Stelle auf den hohen Sauerstoffanteil im Methanolkemol mit 50 Gew.% und die damit verbundenen Umweltvorteile mit Bezug auf die CO-Emissionen hingewiesen werden. Als Substitutionskraftstoff wird Methanol eine bedeutende Rolle erlangen - insbesondere für Dieselmotoren, weil Partikelemissionen und SO₂-Emissionen wesentlich reduziert werden können, und in Verbrennungsmotoren mit Fremdzündung, weil mit den gegenüber der Verbrennung von Benzin veränderten Kohlenwasserstoffemissionen sekundär gebildete Photooxidantien wie z.B. Ozon vermindert werden können (ALSON 1988) und der Wirkungsgrad um 15-20% gegenüber einer Benzinverbrennung verbessert werden kann.

7.6 Zusammenfassung

Insgesamt kann man sagen, daß der Markt für Blendkomponenten zwar größer, aber keine überragende Bedeutung erlangen wird. Da MTBE und Alkoholgemische als Blendkraftstoff die Spezifikationen für heutige Kraftstoffe erfüllen (Tabelle 1, 2, 3), wird die Verwendung des einen oder anderen Blendkraftstoffs von der Raffineriegröße und den damit gegebenen technischen Möglichkeiten und von der Primärenergiequalität und -verfügbarkeit abhängen. Methanol kann als Blendkomponente nur unter Hinzufügung von Lösungsvermittlern verwendet werden; andererseits ist Methanol aber ein wesentlicher Bestandteil der in einem Verfahrensschritt erzeugten Alkoholgemische und auch für die Erzeugung von MTBE notwendig. Diese Randbedingungen und die Marktnachfrage, die durch Verordnungen gesteuert wird, werden den Preis der Blendkomponente und damit den Preis des Kraftstoffs bestimmen.

Tab. 1: STOFFDATEN FÜR KRAFTSTOFFKOMPONENTEN
 Quelle: nach GIERE et al. (1980)

	ROZ/MOZ	O ₂ Gew. %	Q _v KJ/Kg	RVP bar	RVP bar 10% in Benzin	H _u KJ/l
Benzin	92/	0	335	0,66	-	32660
Methanol CH ₃ OH	120-130/ 91-94	50	1110	0,32	0,81	15850
Ethanol C ₂ H ₅ OH	106-111/ 89-92	35	910	0,18	0,70	21170
Propanol-(2) C ₃ H ₇ OH	116-120/ 98	26	700			23910
Iso- Butanol(1) IBA - C ₄ H ₉ OH	102-110/ 85-89	22	680	0,04	0,63	26590
Iso-Butanol(2) TBA - C ₄ H ₉ OH	103-108/ 95-96	22	544	0,07	0,64	26170
Methyltertiär- buthyläther(MTBE) CH ₃ -C-O-CH ₃ -CH ₃ -CH ₃	113-120/ 95-101	18	322	0,56	0,65	26250
Alkoholgemisch z.B. 67 Vol.% MeOH und 33 Vol.% höhere Alkohole bis C ₁₀		43				

Tab. 2: EG-RICHTLINIE VOM 5.12.1985
 ZUR EINSPARUNG VON ROHÖL DURCH DIE
 VERWENDUNG VON ERSATZKRAFTSTOFFKOMPONENTEN
 IM BENZIN

Quelle: nach EUROPEAN COMMUNITIES (1985)

Komponente	ab 1.1.1988 MUSS-Bestimmung in Vol.%	ab 1.1.1988 KANN-Bestimmung in Vol.%
Methanol	3	3
Ethanol	5	5
Isopropylalkohol	5	10
Tertiärbutylalkohol	7	7
Isobutylalkohol	7	10
Ether	10	15
Sonstige	7	10
Mischungen	2,5 Gew.% Sauerstoff bei Einhaltung der Einzelwerte	3,7 Gew.% Sauerstoff bei Einhaltung der Einzelwerte

8. Anhang C: Alkoholkraftstoff-Konzepte für Dieselmotoren

8.1 Einleitung

Der weltweite Vorschlag, Alkohole als synthetische flüssige Energieträger - **ENERGIE-ALKOHOLE** - in den Markt einzuführen, basiert heute vorrangig auf dem qualitativen Argument einer Umweltverbesserung und ist zunächst nur auf den Kraftstoffmarkt ausgerichtet. So werden in den USA insbesondere in den 9 Ballungsräumen zunehmend mit Methanol betriebene Fahrzeuge auf den Markt kommen. Alkohole werden in steigendem Maße selbst als Blendkomponenten oder zur Produktion von Blendkomponenten eingesetzt.

Die Industrie ist heute in der Lage, auf der Basis von Erdgas via Synthesegas (H_2 , CO und wenig CO_2) Methanol mit einem thermischen Wirkungsgrad bis zu 84% des theoretischen Wirkungsgrades von 80% (H_u) herzustellen. Die KFA Jülich hat sich mit ihren Untersuchungen zur Methanolsynthese darauf konzentriert, aus Gründen der Minimierung des allgemeinen Problems der Kohlendioxid-Emissionen in den Prozeß der Methanolsynthese erhöhte Kohlendioxidmengen einzukoppeln und somit dem Reaktionsschritt der CO_2 -Hydrierung zu Methanol eine besondere Rolle zuzuordnen. Da jedoch Methanol als Energieträger im Vergleich zu Benzin/Diesel einen niedrigen Heizwert hat und Methanol als reiner Kraftstoff bzw. als Blendkomponente nicht in allen Fällen ideale Eigenschaften für die Nutzung zur motorischen Verbrennung (z.B. Phasentrennung in Anwesenheit von Wasser im Blend, schlechte Schmiereigenschaften, ungünstiges Siedeverhalten im Blend) besitzt, wird in der KFA Jülich auch die Herstellung von Alkoholgemischen untersucht.

Alkoholkraftstoffe bieten Vorteile beim Einsatz in Otto- und Dieselmotoren als Substitutionskraftstoffe und insbesondere bei Einspritzmotoren auch als Blendkomponente des Benzins. Neben den Umweltvorteilen (bei der Verbrennung von Methanol im Vergleich zur Verbrennung von Benzin und Diesel) sind insbesondere auch die motorischen Vor- bzw. Nachteile beim Einsatz von Alkoholen in Form von Methanol oder Alkoholgemischen zu diskutieren. Die weiteren Ausführungen werden hier auf die Beschreibung und Bewertung der Vor- und Nachteile von Alkoholkraftstoffen bei der Nutzung in Dieselmotoren beschränkt. Nach PISCHINGER (1983) lassen sich die folgenden Eigenschaften für die Alkohole als Diesel-Substitutionskraftstoff definieren (Tab. 1):

- Die niedrige CETAN-Zahl von Methanol und Ethanol zeigt die unzureichenden Selbstzündeeigenschaften an, so daß eine Verwendung ohne Modifikation der Dieselmotoren (Zündkonzepte) bzw. der Kraftstoffe (Alkohole + Additive) nicht möglich ist (ICI o.J.; BARTUNEK et al. 1988).
- Alkohole lassen sich unbegrenzt mit Wasser mischen. Bei Vermischung von Alkoholen mit Vergaser- bzw. Dieselmotoren ergeben sich in Anwesenheit von Wasser Phasentrennungen (wichtig bei Mischkraftstoffbetrieb).

- Die niedrige Viskosität von Alkohol-Kraftstoffen führt bei konventionellen Kraftstoff-Einspritzsystemen zu Problemen mit Bezug auf die Schmierung.
- Die vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit und der hohe Sauerstoffgehalt der Alkohole führen zu Korrosionsproblemen.
- Das niedrige C/H-Verhältnis und der hohe Sauerstoff-Gehalt der Alkohole führen zu einer ruß- und partikelarmen Verbrennung.

Die Verwendung von Methanol in Dieselmotoren erfordert eine Modifikation der Einspritzanlage und des Kraftstoffs durch die Zugabe von Selbstzündungsadditiven zur Verbesserung der Selbstzündungsfähigkeit und/oder den Einsatz einer Zündanlage, wenn die hervorragenden Verbrennungseigenschaften von Methanol voll genutzt werden sollen.

Neuartige Alkohol-Herstellungsverfahren erlauben die gleichzeitige Produktion von Methanol und höheren Alkoholen in einem Verfahrensschritt (LURGI 1987; König 1985; COURTNEY et al. 1986). Der Anteil der höheren Alkohole (ca. 30 Gew.% bis hin zum Octanol) im Alkoholgemisch bietet den Vorteil einer Verbesserung des Heizwertes, der Schmierfähigkeit und der Selbstzündung gegenüber reinem Methanol, wobei gleichzeitig der Vorteil der sauberen Verbrennung in dem Maße beibehalten werden kann, wie dies zur Erfüllung der EPA-Standards (USA) ausreicht.

Im folgenden sollen die Vor- und Nachteile der Alkoholkraftstoffe als Diesel-Substitutionskraftstoffe diskutiert werden.

8.2 Umwelt

Reinalkoholverfahren, bei denen die Entflammung entweder durch Kompressionszündung oder durch Fremdzündung (Funken- oder Glühzündung) sichergestellt wird, weisen die typischen Vorteile einer rußarmen und partikelarmen Alkoholverbrennung einschließlich einer gegenüber einer Dieselerverbrennung reduzierten NO_x-Emission auf. Insbesondere für das Konzept der Glühzündung bedeutet das auch die Erfüllung der EPA-Standards (1991/94 für Bus und LKW bzgl. HC-, NO_x-, CO-, Aldehyd- und Partikelemissionen). Am Beispiel des Alkoholgemischkraftstoffes METHANOL/BUTANOL kann gezeigt werden, daß die NO_x- und KWSt-Emissionen im Bereich einer Butanol-Zumischung bis 50 Gew.% gerade für das Konzept der Glühzündung sehr niedrig sind. Bei höheren Zumischanteilen bzw. bei Zumischung von Alkoholen der Octanolgruppe (und höheren Alkoholen) erhöhen sich die KWSt-Emissionen (Abb. 2; BARTUNEK et al. 1988).

8.3 Heizwert

Alkohole als Substitutionskraftstoff weisen deutlich niedrigere Heizwerte als Dieselmotorkraftstoff auf.

- Dieselmotorkraftstoff: 42500 KJ/Kg
- Methanol : 19670 KJ/Kg
- Butanol : 33150 KJ/Kg

Eine 30%ige Zumischung von Butanol zu Methanol kann den Heizwert nur um etwa 10% gegenüber dem Dieselheizwert verbessern. Da in jedem Fall das Motoreinspritzvolumen des Alkoholkraftstoffes gegenüber dem Dieselkraftstoff erheblich steigt, muß die Einspritzanlage der konventionellen Dieselmachine modifiziert werden. Der o.g. Anteil einer 30%igen Zumischung von Butanol zu Methanol, wobei Butanol stellvertretend für C_2+OH -Alkohole steht, bewirkt gegenüber dem reinen Methanol-Kraftstoff eine Verbesserung des Heizwertes um etwa 20%, d. h. die mitgeführte Kraftstoffmenge kann bei gleicher Fahrleistung um etwa 20 Gew.% reduziert werden (BARTUNEK et al. 1988).

8.4 Selbstzündung

Die Selbstzündungsfähigkeit eines Dieselkraftstoffes ist wegen des Dieselschnitts in der Raffinerie mit den höheren Kohlenwasserstoffverbindungen (C_{12} und höher) mit einer CETAN-Zahl von etwa 52 sehr hoch. Die CETAN-Zahl von Methanol mit 3 und von Ethanol mit 8 ist vergleichsweise niedrig; die CETAN-Zahl steigt für die höheren Alkohole. Additive als Zumischkomponenten verbessern die Zündeigenschaften von Methanol (bei einer Zugabe von 2,5 bis 5 Gew.%) auf die erforderliche CETAN-Zahl. Die Zugabe von z.B. 50 Gew.% Butanol zu Methanol würde den erforderlichen Anteil der Additive um etwa 1 Gew.% reduzieren. Additive sind aus Gründen der Logistik weniger wünschenswert (Tab. 1).

8.5 Glühzündung

Das Konzept für einen Alkoholkraftstoff in Dieselmachines ohne Verwendung von Additiven läßt sich nur mit Hilfe einer Glühzündung oder Funkenzündung (Zündkerze) realisieren. Hierbei können höhere Alkohole als Zumischkomponenten zu Methanol das Zündverhalten insgesamt verbessern bzw. den Aufwand z.B. für die Glühzündung reduzieren.

8.6 Alkoholgemisch-Konzepte

Vier unterschiedliche Verfahren zur Erzeugung von Alkoholgemischen in einem Verfahrensschritt stehen zur Verfügung (Kapitel 4.4). Sie unterscheiden sich in der Verfahrenstechnik und wegen der verschiedenen Katalysatorkonzepte insbesondere in der Synthesegas-Zusammensetzung und der Produktspezifikation. Die Produktspezifikationen sind in engen Grenzen beeinflussbar; sie weisen einen Anteil an höheren Alkoholen (einschl. Ketonen, Estern u.a. "Oxygenates") zwischen 20 und 35 Gew.% auf. Die Verfahrenstechnik ermöglicht unter Zuhilfenahme von Cu-Co-Katalysatoren ein an Ethanol reicheres Produkt (20-30% der "Oxygenates") mit Methan als Nebenprodukt als unter Benutzung von Cu-Zn-Katalysatoren, mit denen mehr höhere Alkohole und damit auch mehr flüssige Nebenprodukte entstehen.

8.7 Zusammenfassung (Tab. 2)

Für Methanol als Diesel-Substitutionskraftstoff bedeutet das gleichzeitige Vorhandensein von höheren Alkoholen zwischen 20 - 35 Gew.% im Gemisch

- eine Verbesserung des Heizwertes und entsprechend weniger Kraftstoffmenge zum Einspritzen bzw. weniger Kraftstoffmenge für die gleiche Fahrleistung,
- eine Verbesserung der Schmiereigenschaften gegenüber reinem Methanol,
- eine Verbesserung der Selbstzündungsfähigkeit (CETAN-Zahl) und damit beim Selbstzündkonzept eine deutliche Verringerung der Zündverbesserer (AVOCET, siehe ICI o.J.),

wobei insbesondere Alkohole im Bereich von Butanol die o.g. Effekte verstärken. Octanol und höhere Alkohole verschlechtern das Emissionsverhalten der Kohlenwasserstoffe. In dem diskutierten Bereich der höheren Alkohole im Gemisch mit Methanol kann insgesamt von den niedrigen Emissionen bzgl. Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Partikeln ausgegangen werden, wie sie für die Verbrennung von Methanol gelten. In Ergänzung hierzu kommt beim Vergleich zum Dieselmotorkraftstoff mit Bezug auf die Umweltvorteile die Tatsache, daß deutlich weniger Aromaten und kein Schwefel emittiert werden.

Ein von der EPA (USA) gefördertes Projekt, u.a. mit VW und FEV, sieht die Entwicklung von PKWs mit Methanolmotoren als Direkt-einspritzer auf der Basis von Diesel-Motoren in der Weise vor, daß nicht additiviertes reines Methanol als Kraftstoff verwendet wird (PISCHINGER 1990).

Tab. 1: STOFFDATEN FÜR KRAFTSTOFFE

Quelle: nach BARTUNEK et al. (1988)

		Methanol	Ethanol	Benzin	Diesel
Dichte	kg/dm ³	0,791	0,789	0,740	0,840
Heizwert H _u	MJ/dm ³	15,78	21,16	32,50	35,70
Stöchiom. Luft/ Kraftstoff	Kg/Kg	6,4	9,0	14,9	14,6
Verdampf.- wärme-lbar	KJ/Kg	1104	841	ca. 330	ca. 250
Siede- punkt-1 bar	°C	64,7	78,5	30-190	170-360
Dampf- druck 37,8°C	bar	0,37	0,21	0,6-0,9	xxx
Oktanzahl Research Motor	-- --	110 92	100 89	92 84	xxx xxx
Cetanzahl	--	3	8	14	45-55
Mischbar- keit mit Wasser C _n H _m	--	ja schlecht	ja schlecht	schlecht ja	schlecht ja
Sauerstoff- gehalt	Gew. %	50	35	ca. 0	ca. 0

Tab. 2: BEWERTUNG VON ENERGIE-ALKOHOLGEMISCHEN
IM VERGLEICH ZU METHANOL ALS
SUBSTITUTIONSKRAFTSTOFF FÜR
DIESELMASCHINEN MIT DI

	Heizwert	Selbstzündung		
			Schmiereigenschaft	Emissionen
DIESEL	+	+	+	-
METHANOL	-	-	-	+
ENERGIE- * ALKOHOL- GEMISCHE	o	-/o	o	+
+ gut - schlecht o eingeschränkt gut * Innerhalb der höheren Alkohole (30-40 Gew.%) sollten die Ethanol-Anteile und die hohen Alkohole ab Octanol klein sein, bevorzugt: C ₃ - C ₇ ; Ethanol hat wie Methanol schlechte Selbstzündeeigenschaften, und für höhere Alkohole verschlechtern sich die KWSt-Emissionswerte.				

Literaturhinweise

Die im folgenden durch Unterstreichung gekennzeichneten Autorennamen beziehen sich auf im Energiealkoholprogramm des Forschungszentrums Jülich GmbH erstellte Arbeiten

ACUREX Corporation (1987) *California's Methanol Program. Evaluation Report, vol.II: Technical Analysis* (Mountain View, Cal., USA: ACUREX)

ALSON, J.A. (1988) "The Emissions Characteristics of Methanol and Compressed Natural Gas in Light Vehicles", Paper: 81st Annual Meeting of APCA (Air Pollution Control and Hazardous Waste Management), Dallas, Texas, June 19-24, 1988

BARTUNEK, B. (1991) Persönliche Mitteilung

BARTUNEK, B. et al. (1988) *Influence of the Methanol Fuel Composition on Performance and Exhaust Emissions of Diesel-Derived Alcohol Engines*. SAE Technical Paper Series 881197 (Warrendale, PA, USA: SAE)

BAUER, Th. (1991) *Exergoökonomische Untersuchung von Prozessen aus Erdgas unter Verwendung einer Flüssigphasensynthese* (Jülich: KFA, Jül-Bericht 2444)

BRUCKMANN, P. (1983) *Bildung von Säuren und Oxidantien durch Gasphasenreaktionen*. VDI-Bericht 500 (Düsseldorf: VDI)

Chemische Rundschau (1989) "Detroit blockiert Methanol-Plan", Nachricht in Chemische Rundschau vom 20.9.1989

COURTY, Ph. et al. (1986) "C₁-C₆ Alcohols from Syngas", Paper: 191st ACS National Meeting, New York, April 13-18, 1986

COURTY, Ph./CHAUMETTE, P. (1987) "Syngas: A Promising Feedstock in the Near Future", *Energy Progress* 7 (1987) 1, 23-30

DECKEN, von der, C.B. et al. (1987) *Energie-Alkohole. Herstellung und Nutzung eines synthetischen flüssigen Energieträgers* (Jülich: KFA, Jül-Spez-392)

DECKEN, von der, C.B. et al. (1990) *Development and Screening of Selective Catalysts for the Synthesis of Clean Fuels*. Schlußbericht der KFA Jülich an die EG in Brüssel vom 17.12.1990 (EG-Vertrag: EN3V-0040-D(B), EG, Brüssel)

DECKEN, von der, C.B./Höhlein, B. (1990) *Production selective d'alcools à partir de gaz de synthèse*. Schlußbericht der KFA Jülich für den EG-Vertrag: EN3V-0017-F(CD), (Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich)

Deutscher Bundestag (1988) *Schutz der Erdatmosphäre. Eine internationale Herausforderung. Zwischenbericht der Enquête-Kommission des 11. Deutschen Bundestages: Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre. Zur Sache 5/88* (Bonn: Bundestag)

Deutscher Bundestag (1990) 3. Bericht der Enquête-Kommission des 11. Deutschen Bundestages: Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre zum Thema Schutz der Erde. Drucksache 11/8030 (Bonn: Bundestag)

DÖTSCH, H. et al. (1988) "Alcohols from Methane, Methane Conversion", BIBBY, D.M. et al. (Eds.) (1988) *Methane Conversion* (Amsterdam etc.: Elsevier), 229-237

EMONTS, B. (1989) Entstehung von Ozon in der Troposphäre und seine Wirkung auf die Umwelt (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-11-89)

European Communities (1985) "Council Directive of 5 Dec. 1985 on crude oil savings through the use of substitute fuel components in petrol", *Official Journal of the European Communities* No. L 334/20, 12/12/1985

EWERS, H.-J. (1991) "Vignette, Maut und Emissionsabgabe". FAZ (Frankfurter Allgemeine Zeitung) vom 16.2.1991

FINK, H. (1988) Untersuchungen zur Alkoholsynthese an einem Cu-ZnO-Katalysator im Differentialkreislaufreaktor (Jülich: KFA, Jül-2220)

GANSER, B. (1990) Die Reformierung von Methanol/Wasser-Gemischen zu wasserstoffreichen Synthesegasen für die externe Gasversorgung von Spaltgasmotoren und Brennstoffzellen im Hinblick auf ihre kraftfahrzeugspezifische Anwendung (Jülich: KFA-IEV-IB-06-90)

GARIBALDI, P. et al. (1988) "Global MTBE Potential", Paper: 1988 World Methanol Conference, Frankfurt, December 6-8, 1988

GIERE, H.H./NIERHAUVE, B./GONDERMANN, H. (1980) "Mineralöltechnik", Vortrag: Technische Arbeitstagung Hohenheim, 20.3.1980 (Beratungsgesellschaft für Mineralölanwendungstechnik mbH, Hamburg)

GROSCH, B. (1991) "Heizbarer Katalysator senkt Schadstoffe drastisch". WamS (Welt am Sonntag) vom 3.3.1991

HABER, W. et al. (1987) Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen. Umweltgutachten 1987 (Stuttgart, Mainz: Kohlhammer)

HANSEN, J.B./JOENSEN, F. (1990) *High Conversion of Synthesis Gas into Oxygenates* (Lyngby, Denmark: H. Topsoe A/S)

HASBERG, W./ROTH, M./CREMER, H. (1987) "Analyse der Betriebsparameter der Niederdruck-Methanolsynthese", *Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie* 40 (1987), 27-36

HILDEBRAND, U. (1988) Die GC/MS-Analyse von Energiealkoholgemischen (Jülich: KFA, Jül-Spez-432)

HILGER, U. et al. (1990) *Development of a Direct Injected Neat Methanol Engine for Passenger Car Applications*. SAE Technical Paper Series 901521 (Warrendale, PA, USA: SAE)

HÖHLEIN, B. (1990) *Verbesserung konventioneller Vergaserkraftstoffe durch Zumischung von Alkoholen und Ether* (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-2-90)

HÖHLEIN, B. et al. (1990a) "Ausgewählte Schadstoffströme aus Energieketten und ihre Bedeutung für die Umwelt", HÄFELE, W. (Hrsg.) (1990) *Energiesysteme im Übergang* (Landsberg/ Lech: mi-Poller), 303-371

HÖHLEIN, B. et al. (1990b) "Production of Energy Alcohols", Paper: *Natural Gas Conversion Symposium*, Oslo, Norway August 12-17, 1990

HÖHLEIN, B. et al. "Selective Catalysis for the Synthesis of Energy Alcohols: Status and Outlook", Paper: *International Symposium on Alcohol Fuels (ISAF)*, Florence, Italy, April 9-14, 1991

HÖLTJE, J. (1991) *Untersuchung der Makrokinetik der heterogen katalysierten Synthese aus CO₂ und H₂ zu CH₃OH* (Jülich: KFA, Jül-Bericht-2441)

ICI (ICI Chemicals & Polymers) (n.d) *AVOCET, A New Fuel Additive* (Middlesbrough, England: ICI)

IEA (International Energy Agency (1990) *Substitute Fuels for Road Transport. A Technology Assessment* (Paris: OECD)

JÜRGENSEN, H. (1990) "Verkehrsinvestitionen für die Zukunft", *FAZ (Frankfurter Allgemeine Zeitung)* vom 14.11.90

KJAER, J. (1969) *Enthalpy Tables Ideal Gases* (Lyngby, Denmark: Haldor Topsoe A/S)

KÖNIG, P. (1985) "Fuel - Methanol", Vortrag: *LURGI-Vortragstagung*, Frankfurt, 7. Mai 1985

KOERBER, von, E. (1990) "Die Renaissance des Schienenverkehrs", *Energiewirtschaftliche Tagesfragen* 40 (1990) 10, 684-688

KORCHNAK, J.D. (1988) "Advances in Methanol Technology", BIBBY, D.M. et al. (Eds.) (1988) *Methane Conversion* (Amsterdam etc.: Elsevier), 647-662

KREIS, W. (1988) "The Development of OCTAMIXR in the USA", Paper: *1988 World Methanol Conference*, Frankfurt, December 6-8, 1988

Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg (1990) *Immissionskonzentrationen Mai, Juni, Juli 1990* (Karlsruhe: UMEG)

- LAURSEN, C.L. et al. (1990) "Advances in Reforming Technology for Fuel Cell Application", Paper: Fuel Cell Seminar, Phoenix, USA, November 25-28, 1990
- LUUDLOW, W.I. (1989) "MTBE - A Practical Private Sector Route to Clean Fuels", Paper: 1989 World Methanol Conference, Houston, December 5-7, 1989
- LURGI GmbH (1987) OCTAMIX - a Variation of Lurgi's Low Pressure Methanol Process (Frankfurt/M.: LURGI Information 1499e/3.87)
- LURGI GmbH (1989) Methanol - the LURGI Low Pressure Methanol Process (Frankfurt/M.: LURGI Information 1414e/8.89)
- MAKIHARA, H. et al. (1987) "Characteristics of a New Methanol Synthesis Reactor", Energy Progress 7 (1987) 1, 51-58
- MANSFIELD, K. et al. (1990) "The ICI LCM Process", Paper: 5th Conference on Oxygenated Fuels in Europe, London, May 22-23, 1990
- MAUSBECK, D. (1990a) Einsatz von Energiealkoholen in KFZ zur Emissionsminderung in Kalifornien (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-8-90)
- MAUSBECK, D. (1990b) Untersuchung der Einflüsse von Reduktions- und Reaktionsbedingungen auf Aktivität und Selektivität modifizierter Cu-Co-Zn-Al-Katalysatoren bei der Alkoholsynthese (Jülich: KFA, Jül-2364)
- MAUSBECK, D. (1991) Untersuchung des umweltpolitischen Instrumentariums: Einsatz von Energieträgern im Straßenverkehr und Reduzierung von Kraftfahrzeugemissionen (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-1-91)
- MAYS, M./PIEL, W. (1988) "The Worldwide Role of MTBE in the Production of Unleaded Gasoline", Paper: VIII International Symposium on Alcohol Fuels. New Energy and Industrial Technology Development Organization, Tokyo, November 13-16, 1988
- MENZER, R./GANSER, B./HÖHLEIN, B. (1990) Niedertemperatur-Brennstoffzelle mit Methanol-Reformierung zur Brenngaserzeugung (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-10-90)
- MURL, (Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft) (1989) Wirkung von Ozon im Zusammenspiel mit säurehaltigem Regen und Nebel (Düsseldorf: Der Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen)
- O'HARE, T.E. et al. (1986) "Low Temperature Methanol Process, Brookhaven National Laboratory", Paper: 21st State of the Art Symposium. American Chemical Society, Marco Island, Florida, USA, June 15-18, 1986

- ONSAGER, O.T. (1985) "Process for the Preparation of Methanol in Liquid Phase", *International Patent Application* PCT/NO85/00067, 17.10.1985
- OPEL AG (1990) *Initiativen für die Umwelt* (Rüsselsheim: Adam Opel AG, Öffentlichkeitsarbeit)
- PISCHINGER, F.F. (1983) "Alcohol Fuels for Automotive Engines", Paper: *11th World Petroleum Congress*, London, 1983
- PISCHINGER, F.F. et al. (1990) "Konzept eines 1,9l DI-Methanolmotors für den Einsatz im PKW", Paper: *11. Wiener Motorensymposium*, Wien, 26.-27. April 1990
- REIDT, L. (1988) "Ätzender Sommersmog", *Die Zeit* Nr. 34, 19.8.1988
- RIENSCH, E./HÖHLEIN, B./FEDDERS, H. (1990a) *Methanolsynthese mit CO₂-reichen Synthesegasen aus der Erdgasreformierung mit H₂O und CO₂* (Jülich: KFA, Jül-Spez-580)
- RIENSCH, E./BAUER, Th./HÖHLEIN, B. (1990b) *Auslegungsfall der REINERTSEN-Studie zum ONSAGER-Prozeß der Niedertemperatur-Methanolsynthese in flüssiger Phase* (Jülich: KFA, Interner Bericht IB-3-90)
- RUNGE, H.C./FISCHER, W. (1990) "Erdöl und Erdgas im Übergang der Energiesysteme", HÄFELE, W. (Hrsg.) (1990) *Energiesysteme im Übergang* (Landsberg/Lech: mi-Poller)
- SATORIUS, R. (1987) *Ozon und Umwelt*. Pro met, Hrsg. Deutscher Wetterdienst, 17 (1987) Heft 1/2
- SCHOLTEN, J.J.F. et al. (1990) *Development and Screening of Selective Catalysts for the Synthesis of Clean Fuels*. Bericht an die EG, Projekt EN3V-0040-D(B) (Brussels: EEC)
- SHELL (1990) *Raffinerien im Wandel*. SHELL Briefing Service 1/1990 (Hamburg: Deutsche Shell AG)
- SINOR, J.E. (1990) *The Clean Fuels Report* (Niwot, USA: J.E. Sinor Consultants Inc.)
- SNAMPROGETTI (o.J.) *MAS-Technology (Methanol and higher Alcohols)*. Firmenprospekt (Mailand, Italien: SNAMPROGETTI)
- SOGARD ANDERSEN, P. (1989) "Review of Topsoe Methanol Technology", Paper: *1989 World Methanol Conference*, Houston, Texas, USA, December 5-7, 1989
- SOLBAKKEN, A. (1990) "Synthesis Gas Production", Paper: *Natural Gas Conversion Symposium*, Oslo, August 12-17, 1990
- STEEG, H./ALEX, R. (1991) "Sparappelle sind wichtig", *auto, motor und sport* Heft 8, 5.4.1991

- SUPP, E. (1989) "LURGI Concepts for Methanol Plants", Paper: 1989 World Methanol Conference, Houston, Texas, USA, December 5-7, 1989
- SUPP, E. (1990) *How to Produce Methanol from Coal* (Berlin etc.: Springer)
- TOPSOE, H. A/S (n.d.) *Revamp of Quench Type Methanol Converters*. Information of H. Topsøe A/S (Lyngby, Denmark: H. Topsøe A/S)
- TORCK, B. (1988) "Methanol for Motor Fuels via MTBE and TAME Routes", Paper: VIII International Symposium on Alcohol Fuels. New Energy and Industrial Technology Development Organization, Tokyo, November 13-16, 1988
- Umweltbundesamt (1983) *Luftqualitätskriterien für photochemische Oxidantien*. Berichte 5/83 (Berlin: Erich Schmidt)
- Umweltbundesamt (1987) *Jahresbericht 1987* (Berlin: Umweltbundesamt)
- VDI (1983) *VDI-Bericht Nr. 500* (Düsseldorf: VDI)
- VDI (1987) *VDI-Richtlinien Maximale Immissionskonzentrationen für Ozon und photochemische Oxidantien*. VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 1 (Düsseldorf: VDI)
- Volkswagenwerk AG (1990a) *Öko-Golf*. VW-Dokumentation (Wolfsburg: Volkswagenwerk AG)
- Volkswagenwerk AG (1990b) *Umweltoffensiven der Volkswagen AG* (Wolfsburg: Volkswagenwerk AG)
- VOLZ, A./SMIT, H.G.J./KLEY, D. (1985) "Klimatologie und Chemie des troposphärischen Ozons: Natürliche Bilanz und anthropogener Einfluß", Vortrag: AGF (Arbeitsgemeinschaft Großforschungseinrichtungen, Wege und Wirkungen von Umweltchemikalien), Bonn, 12.-13. Dezember 1985
- WAGNER, H.J./VOSS, A. (1990) *Studienprogramm für die Enquête-Kommission des 11. Deutschen Bundestages "Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre"* (Jülich: KFA)
- WALBECK, M./WAGNER, H.J. (1987) *Anhaltzzahlen für die CO₂-Emission durch die Energieversorgung* (Jülich: KFA, STE)
- WALSH, M.P. (1990) *Clean Air Act. Amendments 1990* (Arlington, Virginia, USA: M.P. WALSH)
- WILMS, M. (1990) *Methode zur kinetischen Kontrolle der Methanoxidation* (Jülich: KFA, Jül-2338)
- ZIMDAHL, S. (1988) *Das Reaktionssystem der Methanolreformierung. Synthesegasproduktion aus Methanol* (Aachen: Diplomarbeit RWTH Aachen)

Sachregister

Abgaskatalysatoren 10f. (s.a. *Oxidationskatalysator*)

Additive Kraftstoffe 75

Alkoholgemische

- Bewertung 78
- Erzeugung bzw. Synthese 27f., 53
- IFP-Verfahren 28
- MAS-Verfahren 28
- Methanol/Butanol 74
- Nutzung als Oktanbooster 15, 50, 53
- Nutzung in Dieselmotoren 43f., 53
- OCTAMIX/Benzin-Blend 67
- OCTAMIX-Verfahren 28f.
- Pilotanlage Jülich 33
- Pilotergebnisse Jülich 32f.
- Stoffdaten 70
- Synthese (Cu/Co-Katalysatoren) 29f.
- Synthese (Cu/Zn-Katalysatoren) 30f.

Alkoholnutzung 43f.

- Brenngaserzeugung 44f.
- Brennstoffzelle 46
- Dieselmotoren 43f.

Antriebskonzepte 9f.

Benzin 2, 62f., 70, 77

Benzol-Emissionen 14

Bleifreier Kraftstoff 65f.

Blend (s.a. *Kraftstoffkonzepte*)

- Bewertung 72
- EG-Richtlinie 71
- Marktsituation 68

Brennstoffzelle 46, 53, 55

CAFE 13

Cetan-Zahl Kraftstoffe 75, 77

Clean Fuel Vehicle 14

CLEAN AIR ACT 13f.

C_nH_m -Emissionen 2, 3, 12, 63

CO-Emissionen 2, 3, 63, 69

CO₂-äquivalente Emissionen 5

CO₂-Emissionen im Verkehr 2, 5f.

CO₂-Emissionen Opelflotte 5

CO₂-Hydrierung 26f., 35f.

Dampfdruck Kraftstoffe 77

Dichte Kraftstoffe 77

Diesel-(Substitutions-)Kraftstoff 2, 65, 73, 77

- Heizwert 74
 - Selbstzündung 75
 - Glühzündung 75
 - Alkoholgemisch-Konzepte 75
- Diesel-Motor 9, 73f. (s.a. *Alkoholnutzung*)
- Direkteinspritzer-Motor 76
- Durchschnittsverbrauch PKW 5, 13
- Durchschnittsflotten-Emissionen PKW 11

Elektrische Leitfähigkeit Methanol 74
 Elektrizität im Verkehr 8f.
 Emissionen im Verkehr 4, 11
 Emissionsstandard
 - Kalifornien 3, 11f.
 - EG 14
 Endenergie 2, 4
 Energiealkohole 8, 15, 28 (s.a. *Methanol, Alkoholgemische*)
 Energiealkoholprogramm Jülich 28
 Erdgas (CNG) im Verkehr 8f., 63
 Erdgas
 - Autotherme Reformierung 18
 - Emissionen im Verkehr 63
 - Katalytische Reformierung 18
 - Kombinierte Reformierung 18f.
 - Reformierung 18f.
 Ethanol im Verkehr 8
 Ethanol/Benzin-Blend 68
 Ethanol Stoffdaten 70, 77

 Flüssige Energieträger 15f.
 Flüssigphasensynthese 25f., 40f., 52
 Formaldehyd-Emissionen 3, 14, 15, 63
 FTP-75-Zyklus 3, 62

 Gesetzliche Maßnahmen 10f.
 Glühzündung Kraftstoffe 74f.

 Hybridantrieb 9
 Heizwert Kraftstoffe 74, 77

 ICI-Methanolsynthese 25

 Katalysatorvorheizung 10, 63
 Katalyse der Alkoholsynthese 21f.
 Kinetik der Alkoholsynthese 21f.
 Kohlendioxid-Emissionen 2
 Kohlenmonoxid-Emissionen 2, 3
 Kohlenwasserstoff-Emissionen 2, 3, 12, 63
 Kohlenwasserstoff-Konzentrationen 58f.
 Kraftstoff-Blend
 Kraftstoffkonzepte 6, 65f., 73
 - Bleifreier Kraftstoff 65f.
 - Blendkomponenten Bewertung 72
 - Diesel-Substitutionskraftstoff 73
 - EG-Richtlinie 71
 - Ethanol/Benzin-Blend 68
 - Marktsituation Blend 68
 - Methanol/Benzin-Blend 66
 - MTBE/Benzin-Blend 67
 - OCTAMIX/Benzin-Blend 67
 - Reformulated Gasoline 66

 Kraftstoffverbrauch BRD 13
 Kohlenwasserstoffkonzentrationen 58f.
 KWSt-Emissionen 2, 3, 12

Low Emission Vehicle (LEV) 12
 Luftverkehr 3
 LURGI-Methanolsynthese 25
 LURGI-OCTAMIX-Verfahren 28f.

Markteinführung Methanol 47

MAK (Ozon) 62

Methanol 15, 50f.

- Benzin-Blend 15, 66
- Butanol-Alkoholgemisch 74
- Emissionen im Verkehr 63
- Erzeugung 13, 15f.
- Flexible Fuel Vehicle 62f.
- Höhere Alkohole 15f.
- Katalyse der Synthese 21
- Kinetik der Synthese 21
- M-85 9, 62f.
- M-100 9, 15, 62f.
- Markteinführung 47
- Modellrechnungen Synthese 37f.
- Multi-Fuel 13
- Oktanbooster 15
- Produktionskosten 20
- Reformierung 46, 53, 55
- Stoffdaten 70, 77
- Synthese auf Basis: $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ 26f., 35f., 52
- Synthese auf Basis CO_2 -reicher Gase 37, 52
- Synthese auf Basis partieller Oxidation 36, 52
- Synthesegas 23
- Synthesereaktoren 23f.
- Thermodynamik der Synthese 20f.
- Verbrennung 15

MIK (Ozon) 62

MTBE

- Benzin-Blend 67
- Herstellung 68
- Stoffdaten 70

Neuartige Energieträger 6

NO_x -Emissionen 2,3, 63

NO_x -Konzentrationen 58f.

NO -Oxidation 58f.

Öko-Golf 9

Oktamix/Benzin-Blend 67

Oktanzahl Kraftstoffe 65, 77

Otto-Motor 9

Ozon

- Abbau 57f.
- Bildung 58f.
- Konzentrationen in der Troposphäre 59f.
- Modellrechnungen 59f.
- Oxidative Wirkung 59, 62
- Photostationäres Gleichgewicht 57
- Toxizität 56, 59, 62

Oxidantien 56f.

Oxidationskatalysator 62

Primärschadstoff 2
Photochemische Oxidantien 56f.

Reformulated Gasoline 8, 14, 66

Sauerstoffgehalt Kraftstoffe 77
Schienenverkehr 3
Sekundärschadstoffe 2, 56
Selbstzündung Kraftstoffe 75
Siedepunkt Kraftstoffe 77
Spurengase
- Stickstoffoxide 56f.
- Kohlenwasserstoffe 56f.
- Ozon 56f.
- Peroxiacetylnitrat (PAN) 56
Stickoxid-Emissionen 2,3, 63
Stickoxid-Konzentrationen 58
Stoffdaten Kraftstoffkomponenten 70, 77
Straßenverkehr 1, 3, 15

Thermodynamik Alkoholsynthese 20f.
Transmission Low Emission Vehicle (TLEV) 12
Toxizität Ozon 56, 59, 62

Ultra Low Emission Vehicle (ULEV) 12
Umweltpolitische Instrumente 47f.
Umweltstandards 3

Verkehr 1f., 15, 50f., 62f.
Verdampfungswärme Kraftstoffe 77
Viskosität Methanol 74

Wasserstoff im Verkehr 8f.

Zero Emission Vehicle (ZEV) 12

Danksagung

Die im vorliegenden Bericht dargestellten Arbeiten wurden im Rahmen des **Energiealkoholprogramms** des Forschungszentrums Jülich GmbH durchgeführt. So sei vor allem Herrn Professor Dr. C.-B. von der Decken als Institutsleiter und den Institutsmitarbeitern, Doktoranden und Diplomanden gedankt, die zur Abwicklung des Energiealkoholprogramms beigetragen haben.

Mit großem Engagement haben sich Professor Dr. F. Asinger, Professor Dr. H.C. Runge und Dr. H. Topsøe um die Aufgabenstellungen für dieses Arbeitsprogramm bemüht: Sie haben wichtige Impulse für unsere Arbeit geben können. Die Europäischen Gemeinschaften (EG) haben zwei Projekte finanziell gefördert, an denen das Forschungszentrum Jülich GmbH mit Arbeiten zur Energiealkoholtechnik im Zusammenwirken mit Partnern aus vier europäischen Ländern beteiligt war. Das Forschungszentrum Jülich konnte einen Auftrag an das Institut für Angewandte Thermodynamik (Prof. Dr. F. Pischinger) der RWTH Aachen zur Untersuchung von Alkoholkraftstoffen in Dieselmotoren vergeben. Eine intensive fachliche Zusammenarbeit ergab sich auch mit den Herren E. Supp, Dr. M. Kriebel, Dr. F.-W. Möller und Dr. P. König von der LURGI GmbH, mit Frau I. Geyer, Herrn T. Wimmer und Herrn Dr. K. Kochloefl von der Süd-Chemie AG und mit den Herren Professor Dr. W. Bernhardt, Dr. H. Heinrich und G. Decker von der Volkswagen AG. Ein Dank gilt auch den Herren Dr. U. Hilger und B. Bartunek von der FEV Motorentechnik GmbH & Co. KG in Aachen, die uns in vielen Fragestellungen unterstützt haben.

Insbesondere danke ich meinem Kollegen P. Joecken, der die Graphiken und den Text in eine druckreife Rechnerfassung brachte, und Dr. Th. Bauer, Dr. E. Riensche und meiner Frau Dr. H. Höhle für die Durchsicht des Manuskripts.

Monographien des Forschungszentrums Jülich

- 1 Pharmakologische Untersuchungen in vitro –
Alternativen zum Tierversuch
E. Weber (Hrsg.) (1990)
- 2 Ozon in Deutschland
Die Belastung durch Ozon in ländlichen Gebieten
im Kontext der neuartigen Waldschäden
D. Kley, H. Geiss, T. Heil, Ch. Holzapfel (1990)
- 3 Risiko-Konzepte
Risiko-Konflikte
Risiko-Kommunikation
H. Jungermann, B. Rohrmann und P.M. Wiedemann (Hrsg.) (1990)
- 4 Energiequellen und Energietechnik
M. Pollermann, W. Litzow (1991)
- 5 Neue Energieträger für den Verkehr
Methanol und Alkoholgemische
B. Höhle (1991)

ISBN 3-89336-068-9